

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS

PAR

JOSÉE RIVARD

**UTILISATION DES ZÉOLITES DANS LE BLANCHIMENT DES
PÂTES MÉCANIQUES**

MAI 2000

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

RÉSUMÉ

Dans un procédé de blanchiment au peroxyde, le prétraitement de la pâte et la stabilisation du peroxyde sont deux étapes fort importantes pour une efficacité maximale du peroxyde. Le but de notre étude est de démontrer que les zéolites peuvent être utilisées comme agent séquestrant et agent stabilisant du peroxyde.

Plusieurs acides organiques et inorganiques incluant plus particulièrement l'acide citrique et l'acide diéthylènetriaminepentaméthylène phosphonique (DTPMPA) ayant comme support la Na-zéolite-A ont été utilisés comme agents de prétraitement et agents stabilisants du peroxyde. Le prétraitement d'une pâte thermomécanique avec l'acide citrique ou l'acide purromellitique supportés par de la zéolite diminue significativement le contenu en ions métalliques dans la pâte. La formation du complexe acide/zéolite montre un effet synergique comparativement à l'utilisation de la zéolite ou de l'acide organique seul. La séquestration des ions métalliques est plus efficace en milieu faiblement acide, et une température élevée favorise aussi la séquestration.

La stabilisation du peroxyde utilisant des systèmes supportés par une zéolite a donné d'excellents résultats. Une blancheur et un taux résiduel de peroxyde élevé peuvent être maintenus en utilisant l'acide diéthylènetriaminepentaméthylène phosphonique supportée par la zéolite A. L'avantage d'un système supporté par la zéolite s'étend au-delà des stades de prétraitement et de blanchiment, il aide également le procédé de traitement des eaux surtout si l'usine envisage d'opérer en boucle fermée.

Notre étude a permis d'évaluer les implications du système supporté par une zéolite sur les aspects généraux de l'opération l'atelier de blanchiment et de la machine à papier, des qualités papetières et de l'impact environnemental. Une pâte thermomécanique prétraitée avec le complexe acide citrique/zéolite a été blanchie au peroxyde avec l'agent stabilisant acide polyaminophosphorique/zéolite. En utilisant cette pâte blanchie, la rétention des fines a été augmentée. L'effluent de blanchiment contenait

moins de matières colloïdales dissoutes et la demande chimique en oxygène a été grandement réduite. Les propriétés mécaniques du papier fini sont demeurées les mêmes et la résistance à l'exposition aux rayons UV a été améliorée.

D'un point de vue économique, le remplacement du DTPA et du silicate de sodium par un système acide citrique supporté par une zéolite pour le prétraitement et DTPMPA supporté par une zéolite pour la stabilisation du blanchiment n'est pas particulièrement avantageux.

Si l'on tient compte des coûts du traitement des effluents, des coûts des systèmes de rétention des fines, le système de blanchiment DTPMPA/ZÉOLITE pourrait apporter des bénéfices économiques dans le procédé de fabrication du papier.

REMERCIEMENTS

Par la présente, je désire remercier mon directeur de thèse, le Dr Claude Daneault, pour son soutien, son encouragement et l'aide qu'il m'a apporté. Je tiens à souligner sa grande disponibilité et l'attention particulière qu'il porte à ses étudiants.

Je tiens aussi à remercier très sincèrement le Dr Mohini Sain qui m'a guidé et soutenu tout au long de ce projet tant du point de vue expérimental, théorique que moral.

Je remercie également madame Céline Leduc et monsieur Jimmy Prasakis pour leur soutien technique durant l'expérimentation.

Finalement, je voudrais remercier le Conseil National de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada et le Centre d'excellence en pâte mécanique pour leur contribution financière.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	i
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTES DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xi
 CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	 1
1.1 Prétraitement et stabilisation du peroxyde.....	1
1.2 Hypothèses et objectifs du projet.....	2
 CHAPITRE 2 BLANCHIMENT AU PEROXYDE.....	 4
2.1 Chimie du blanchiment.....	4
2.2 Liqueur de blanchiment.....	7
2.3 Décomposition du peroxyde.....	7
2.4 Stabilisation du peroxyde.....	9
2.4.1 Silicate de sodium.....	9
2.4.2 Mécanisme de stabilisation.....	10
2.5 Prétraitement de la pâte.....	13
2.5.1 Séquestrants organiques.....	13
2.5.2 Impact du prétraitement.....	14
2.5.3 La séquestration des ions métalliques.....	16
2.5.4 Acides organiques.....	17
2.6 Paramètres du procédé.....	18
2.6.1 Concentration.....	19
2.6.2 Temps et température.....	20

2.6.3	Alcali total.....	20
CHAPITRE 3	ZÉOLITE.....	22
3.1	Introduction.....	22
3.2	Composition et structure.....	23
3.3	Capacité échangeuse d'ions.....	25
3.3.1	Sélectivité d'échange ionique de différents zéolites.....	27
3.3.2	Comparaison de la zéolite A avec le DTPA et le EDTA.....	28
3.3.3	Utilisation des zéolites dans le blanchiment de la pâte.....	28
3.3.4	Action des zéolites dans le processus de blanchiment de la pâte.....	30
CHAPITRE 4	MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	32
4.1	Prétraitement de la pâte.....	32
4.1.1	Détermination du contenu en ions métalliques.....	33
4.1.2	Produits utilisés.....	33
4.1.3	Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	34
4.2	Blanchiment au peroxyde.....	34
4.2.1	Analyse du peroxyde résiduel.....	35
4.3	Zéolites.....	36
4.4	Méthode d'imprégnation du phosphate sur la zéolite.....	36
4.5	Détermination des propriétés optiques et mécaniques.....	36
4.6	Rétention des fines.....	37
4.7	Charge de l'effluent de blanchiment.....	38
4.8	Plan statistique.....	38
CHAPITRE 5	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	40
5.1	Prétraitement de la pâte.....	40
5.1.1	Séquestration-blanchiment conventionnel au peroxyde.....	48
5.2	Blanchiment.....	49
5.2.1	Acide polyaminophosphonique supporté par une zéolite.....	49

5.3	Propriétés des pâtes.....	54
5.4	Effet de la réversion de blancheur.....	58
5.5	Aspects environnementaux.....	59
5.6	Aspects économiques.....	60
5.6.1	Coût du blanchiment.....	60
5.6.2	Coût du traitement des effluents.....	63
5.6.3	Coûts reliés aux systèmes de rétention des fines.....	63
CHAPITRE 6	CONCLUSIONS.....	64
CHAPITRE 7	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	66

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1:	Effet du pH sur la dissociation du peroxyde à différentes températures.....	6
Figure 2.2:	Impact de l'addition de silicate de sodium sur le gain de blancheur pour une pâte chélatée et non-chélatée.....	10
Figure 2.3:	Addition du silicate en fonction du peroxyde ajouté.....	11
Figure 2.4:	Mesure du pouvoir tampon (β) dans une liqueur de blanchiment.....	12
Figure 2.5:	Pouvoir tampon (β) pendant un blanchiment au peroxyde.....	13
Figure 2.6:	Structure du DTPA.....	14
Figure 2.7	Effet du DTPA sur la blancheur et la consommation de peroxyde...	15
Figure 2.8:	Acides organiques.....	18
Figure 2.9:	Impact de la charge de peroxyde d'hydrogène sur la blancheur.....	19
Figure 2.10:	Effet de la consistance sur le profil de blancheur.....	20
Figure 2.11:	Effet de la température à un taux d'alcali optimal.....	20
Figure 2.12:	Effet de la charge d'alcali sur le profil de blancheur.....	21
Figure 2.13:	Influence du rapport alcalinité totale : peroxyde sur la blancheur.....	21
Figure 3.1:	Zéolite construit à partir d'unité sodalite (a) sodalite; (b) zéolite-A; (c) zéolite-Y	23
Figure 3.2:	Échange d'ions dans les zéolites.....	26
Figure 4.1 :	Planification statistique des essais (Design Box-Behnken).....	38
Figure 5.1 :	Séquestration des ions manganèse avec divers agents.....	42
Figure 5.2:	Mécanisme de séquestration acide organique/zéolite.....	43
Figure 5.3:	Spectre FTIR pour la séquestration du manganèse.....	43
Figure 5.4:	Séquestration des ions manganèse, fer et cuivre.....	44

Figure 5.5:	Type de prétraitement.....	45
Figure 5.6:	Effet du temps de prétraitement.....	47
Figure 5.7:	Blanchiment au peroxyde suite à divers prétraitements.....	48
Figure 5.8:	Effet de la concentration du complexe Phos./Zéolite.....	50
Figure 5.9:	Effet de la concentration d'acide phosphonique.....	50
Figure 5.10:	Effet du complexe Phos./Zéolite sur le peroxyde résiduel.....	51
Figure 5.11:	Effet de l'alcalinité.....	52
Figure 5.12:	Remplacement du silicate et du DTPA.....	54
Figure 5.13:	Rétention des fines pour différents systèmes avec et sans polyacrylamide.....	57
Figure 5.14:	Effet du système supporté par zéolite sur la DCO de l'effluent de blanchiment.....	60

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Dissociation du peroxyde d'hydrogène.....	5
Tableau 2.2 : Réactions de décomposition du peroxyde.....	8
Tableau 2.3 : Constantes de stabilité des complexes d'ions métalliques avec des molécules modèles de la lignine, de la cellulose et le DTPA.....	17
Tableau 3.1 : Formule élémentaire, capacité échangeuse de cations et degré de blancheur des zéolites.....	24
Tableau 3.2 : Structure et caractéristiques des zéolites.....	24
Tableau 3.3 : Capacité échangeuse de diverses zéolites.....	26
Tableau 3.4 : Diamètre des fenêtres et des cavités dans des zéolites.....	27
Tableau 3.5 : Comparaison de la zéolite A avec le DTPA et l'EDTA pour la séquestration du manganèse.....	28
Tableau 3.6 : Effet de l'ordre d'addition du zéolite pour une pâte recyclée.....	30
Tableau 4.1 : Propriétés de la Na-zéolite de type A.....	36
Tableau 4.2 : Conditions de remplacement du silicate.....	39
Tableau 5.1 : Paramètres du plan factoriel pour un prétraitement avec Na-cit./Zéolite.....	45
Tableau 5.2 : Séquestration des ions par les systèmes DTPA et Na-cit./Zéolite....	47
Tableau 5.3 : Paramètres du plan d'expérience de type Box Benkhen.....	52
Tableau 5.4 : Coefficients de régression et paramètres statistiques du modèle.....	53
Tableau 5.5 : Blanchiment et propriétés optiques de la PTM.....	55
Tableau 5.6 : Propriétés mécaniques de la PTM blanchie.....	56
Tableau 5.7 : Effet de l'irradiation UV et de la réversion à 105 °C pour la pâte écrue et la pâte prétraitée.....	58
Tableau 5.8 : Effet de l'irradiation UV et de la réversion à 105 °C pour la pâte Blanchie.....	59

Tableau 5.9 : Coût en produits chimiques pour le système conventionnel DTPA/Na-silicate.....	61
Tableau 5.10 : Coût en produits chimiques pour le système Na-cit.Zéo./Phos.Zéolite.....	62
Tableau 5.11 : Coût en produits chimiques pour un scénario utilisant DTPA/Phos.Zéolite.....	62
Tableau 5.12 : Coût en produits chimiques.....	62

LISTE DES ABRÉVIATIONS

DTPMPA ;	Acide diéthylènetriaminepentaméthylènephosphonique
DTPA	Acide diéthylènetriaminepentaacétate
PGM	Pâte mécanique de meule
CTMP	Pâte chimicothermomécanique
TMP	Pâte thermomécanique
AT	Alcali total
pm	Picomètre
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétate
FTIR	Infrarouge transformé de fourier
Na-Citrate	Citrate de sodium
Na-cit./zéo.	Zéolite modifiée avec du citrate de sodium
DDJ	Jarre à drainage dynamique
Phos-zéo.	Zéolite modifiée avec de l'acide phosphonique
C=O	Groupe carbonyle
COO ⁻	Groupe carboxyle
Na-Glu./Zéolite	Zéolite modifiées avec le gluconate de sodium
Na-Puro./Zéolite	Zéolite modifiées avec le puromellinate de sodium
THF/Zéolite	Zéolite modifiée avec l'acide tétracarboxylique tétrahydrofurane
b*	Coordonnée de couleur jaune
UV	Ultraviolet
t.o.d	Tonne sèche
NaOH	Hydroxyde de sodium
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
DCO	Demande chimique en oxygène

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 PRÉTRAITEMENT ET STABILISATION DU PEROXYDE

La chimie à base de zéolite est un secteur de recherche qui croît rapidement dans le domaine de la synthèse organique, de la chimie catalytique et de l'adsorption. Les détergents et l'industrie du textile utilisent présentement les zéolites dans la composition d'agent de blanchiment. Dans un contexte, d'une demande croissante de papiers à haut niveau de blancheur, l'utilisation de la technologie des zéolites peut s'avérer une avenue fort intéressante dans le blanchiment des pâtes mécaniques avec le peroxyde.

Dans un procédé de blanchiment au peroxyde, le prétraitement de la pâte et la stabilisation du peroxyde sont deux étapes fort importantes pour une efficacité maximale du peroxyde. L'utilisation du DTPA comme agent de prétraitement et l'utilisation d'une solution alcaline de silicate de sodium comme stabilisant du peroxyde est une pratique très répandue dans le milieu industriel. Par contre, l'utilisation de ces deux produits soulève certaines interrogations. En premier lieu, le DTPA génère des effluents toxiques et la solution alcaline de silicate produit des dépôts sur la machine à papier [1]. Un autre facteur important est l'aspect de l'efficacité de ces agents de séquestration et stabilisation. Il est bien connu que même avec un prétraitement efficace au DTPA suivi d'un blanchiment au peroxyde stabilisé avec du silicate de sodium, cela ne permet pas de prévenir entièrement la décomposition du peroxyde [2, 3]. Pour ces raisons, nous avons pensé utiliser des zéolites en tant que séquestrant et stabilisant dans le blanchiment des pâtes mécaniques avec le peroxyde.

Différents types de zéolites à base d'aluminosilicate ont été utilisés récemment comme agents de séquestration d'ions métalliques et comme stabilisants. Raven et coll. [4] rapportent une composition d'aluminosilicate de sodium activé avec des additifs pour

stabiliser le peroxyde lors du blanchiment de pâte thermomécanique. Son système zéolite activé permet le blanchiment dans un milieu faiblement alcalin à neutre sans l'utilisation de silicate de sodium et sans ou avec une faible addition d'hydroxyde de sodium. Les travaux de Leonhardt [5] ont montré que l'utilisation d'acide citrique et de zéolite comme additifs de prétraitement pour le blanchiment d'une pâte thermomécaniques sont efficace. Dans une autre étude [6] sur la stabilisation du peroxyde dans le domaine du blanchiment des textiles, la zéolite A s'est montré efficace pour l'enlèvement du fer.

Aucune théorie n'a été proposée jusqu'ici pour expliquer le rôle des zéolites comme agents stabilisants et des acides organiques comme agents de séquestration des ions métalliques lors du blanchiment.

1.2 HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS DU PROJET

Le but de notre étude est de démontrer que les zéolites peuvent être utilisées comme agents séquestrants et agents stabilisants du peroxyde. Nos travaux portent plus précisément sur :

- (1) les effets des variables telles la concentration d'additif, le pH, la température et le temps sur le profil des métaux après prétraitement;
- (2) les cinétiques de réaction d'échange entre zéolites et manganèse en présence ou en absence d'acide organique;
- (3) l'effet de la zéolite comme tampon lors du blanchiment;
- (4) la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence de zéolite;
- (5) l'effet des divers agents sur la réversion de blancheur;
- (6) la rétention des fines et des matières colloïdales;
- (7) la demande chimique en oxygène.

L'objectif spécifique de la première partie de nos travaux est de déterminer la composition optimum du système zéolite-acides organiques lors des étapes de prétraitement et de blanchiment afin d'obtenir une pâte d'une blancheur équivalente à un système conventionnel utilisant du DTPA et du silicate de sodium.

Notre second objectif est d'augmenter l'efficacité du peroxyde à blanchir un pâte thermomécanique. Les sous-objectifs étant :

- 1) Stabiliser le peroxyde;
- 2) Augmenter le peroxyde résiduel
- 3) Augmenter le niveau de blancheur
- 4) Diminution des coûts de production de la pâte blanchie

Comme l'utilisation d'additifs à base de zéolites dans l'industrie des pâtes et papiers est présentement à l'étape embryonnaire et que le coût du silicate de sodium est très bas, il est difficile d'anticiper actuellement un changement potentiellement rapide des produits conventionnels.

CHAPITRE 2

BLANCHIMENT AU PEROXYDE

Le peroxyde d'hydrogène est un agent oxydant permettant l'obtention de haut niveau de blancheur (15 à 18 points ISO). Il y a quelques années, la blancheur requise pour les pâtes mécaniques était d'environ 68% à 72% ISO pour la plupart des applications. De nos jours, la demande est passée à 75-78% ISO et plus, dans certains cas à 80% ISO avec un minimum de réversion de blancheur. Depuis le début des années 90, la recherche pour un niveau de blancheur élevé et une faible réversion de blancheur a augmenté considérablement. Le Centre d'excellence sur les pâtes mécaniques créé par le CRSNG a permis d'élucider certains mécanismes sur le jaunissement de ces pâtes.

2.1 CHIMIE DU BLANCHIMENT

Le peroxyde d'hydrogène est, depuis une cinquantaine d'année, utilisé pour blanchir les pâtes mécaniques. Il est maintenant de plus en plus utilisé pour le blanchiment des pâtes kraft à cause des normes environnementales visant l'élimination des procédés de blanchiment au chlore. Dans le cas des pâtes mécaniques, le principal objectif du blanchiment est d'augmenter le degré de blancheur de la pâte, tout en préservant la matrice lignine/cellulose et surtout le rendement en fibres. La couleur des pâtes est due en partie aux matières extractibles présentes dans le bois et à la présence principalement de la lignine. De plus, la formation de certains complexes métalliques tel que le fer avec des composés phénoliques tel le catéchol sont aussi une source de coloration [7].

Le peroxyde d'hydrogène est un liquide transparent et incolore, offert sur le marché en différentes concentrations, qui se mélange aisément dans l'eau. Dans le secteur des pâtes et papiers, les concentrations les plus couramment utilisées sont 50 % et 70 %. Par mesure de sécurité, le produit est généralement entreposé à une concentration de 50 %.

Dans le processus de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, l'anion perhydroxyle (OOH^-), produit naturellement par dissociation (tableau 2.1), est généralement considéré comme l'élément actif de blanchiment dans les systèmes alcalins contenant du peroxyde d'hydrogène.

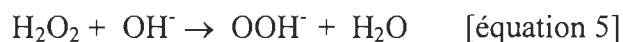
Tableau 2.1 : Dissociation du peroxyde d'hydrogène [8]

Dissociation du peroxyde d'hydrogène	
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OOH}^- + \text{H}^+$	[équation 1]
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^+$	[équation 2]
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OOH}\bullet + \text{H}\bullet$	[équation 3]
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}\bullet + \text{OH}\bullet$	[équation 4]

Cet anion s'attaque aux chaînes latérales carbonylées de la lignine. Cette réaction est en compétition avec la réaction de noircissement de la pâte causée par les ions OH^- et l'oxygène produisant des quinones (composés chromophores) par oxydation des noyaux phénoliques.

Par contre, l'anion perhydroxyle peut réagir avec ces quinones formant des acides carboxyliques ou des quinones hydroxylées ce qui diminue l'effet des réactions de noircissement. La formation de quinones se produit aussi lors du vieillissement des pâtes surtout lorsqu'elles sont exposées aux radiations UV. Ce type de coloration de la pâte dû au vieillissement est connu sous le nom de réversion de blancheur et est un problème complexes et particulier aux pâtes à haut rendements [7].

Bien que l'anion perhydroxyle soit normalement présent à l'équilibre avec le peroxyde d'hydrogène non dissocié (équation 1), il est possible d'en contrôler la formation en agissant sur le pH (équation 5) et la température (figure 1.1).



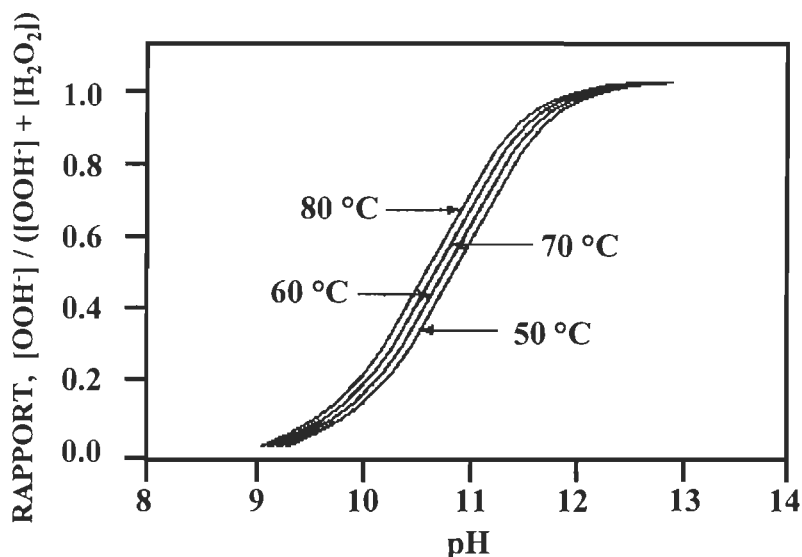
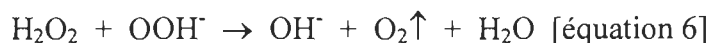


Figure 2.1 : Effet du pH sur la dissociation du peroxyde d'hydrogène à différentes températures [8].

L'ajout d'une source alcaline (généralement de l'hydroxyde de sodium) à une solution de peroxyde force l'équilibre vers la partie droite de l'équation 1, ce qui produit l'anion OOH^- . En augmentant la température du système, on accélère le taux de formation de l'anion perhydroxyle. Il importe de noter que la formation de l'anion OOH^- à une trop grande vitesse n'est pas souhaitable. De fait, les anions formés pourraient réagir avec les molécules de peroxyde d'hydrogène non dissociées, ce qui entraînerait la décomposition des deux réactifs comme l'illustre l'équation 6 [9].



L'équation illustre bien le fait que la décomposition maximale devrait avoir lieu à 50 % de la dissociation, ou encore lorsque le pH est égal au pK de la réaction de dissociation. À un pH de 10,5, moins de 10 % du peroxyde total se trouve sous forme d'anion perhydroxyle OOH^- . Lorsque le pH atteint 12,5, le peroxyde est ionisé en anion perhydroxyle à 95 %. C'est pour cette raison (c'est-à-dire, pour contrôler la décomposition de l'anion perhydroxyle et du peroxyde non-dissocié) qu'il est recommandé d'établir un pH inférieur à 11,5, généralement entre 10,8 et 11,2 pour le blanchiment de la pâte mécanique. Cette valeur du pH devrait être diminuée à haute

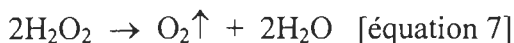
température de blanchiment. Le mélange d'hydroxyde de sodium et de peroxyde ajouté à la pâte est souvent appelé liqueur de blanchiment. Lors de la réaction de blanchiment le pH diminue à cause des réactions d'oxydation de certains chromophores tel le coniféraldéhyde produisant des acides carboxyliques [10].

2.2 LIQUEUR DE BLANCHIMENT

Comme il a été expliqué plus haut, la liqueur de blanchiment est constituée d'un mélange de peroxyde d'hydrogène, d'hydroxyde de sodium et d'eau, ajouté à la pâte. Toutefois, la liqueur de blanchiment peut contenir d'autres ingrédients visant à favoriser la réaction de blanchiment. Elle contient la plupart du temps du silicate de sodium (41°Be), généralement dans une proportion de 1 à 3 %, sur une base de pâte sèche. Le silicate sert à stabiliser le peroxyde afin d'éliminer sa décomposition en produits indésirables. À l'occasion, lorsqu'on estime qu'une certaine quantité d'ions Mg^{+2} supplémentaire est nécessaire pour stabiliser la liqueur, et par conséquent augmenter la blancheur de la pâte, on ajoute également du sulfate de magnésium.

2.3 DÉCOMPOSITION DU PEROXYDE

La forte réactivité du peroxyde d'hydrogène constitue à la fois un atout et un inconvénient en matière de blanchiment. En raison du degré élevé de réactivité du peroxyde d'hydrogène avec d'autres éléments et composés chimiques, il peut être difficile de limiter le nombre de réactions concurrentes. La réaction de décomposition générale (voir équation 7) est l'une de celles sur lesquelles il faut exercer un certain contrôle. La production d'oxygène peut provoquer le noircissement de la pâte.



Par exemple, durant le blanchiment de pâtes mécaniques, la réaction qui produit l'anion perhydroxyle, OOH^- , est en compétition avec les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène non-dissocié avec des métaux de transition présents dans la pâte. Comme ces métaux sont absorbés par le tissu vasculaire de l'arbre à partir du sol dans lequel il croît, la quantité et la composition dépendent entre autre du type de sol. Les

ions métalliques ne proviennent pas seulement de la matière première (le bois), ils sont aussi présents dans les eaux de procédés. De plus, l'usure des équipements et la corrosion peuvent aussi faire augmenter la concentration en ions métalliques dans la pâte. Le problème de décomposition est amplifié du fait que les métaux décomposent le peroxyde de manière catalytique, comme le montrent les équations 8 et 9 du tableau 2.2. De plus, les produits de la dissociation en radicaux (équations 3 et 4 du tableau 2.1) et les anions perhydroxyles eux-mêmes peuvent réagir avec les molécules de peroxyde d'hydrogène non-dissociées pour former des produits de réaction semblables à ceux de l'équation 7. Ces réactions de décomposition éliminent le peroxyde avant qu'il n'ait pu être dissocié en anion perhydroxyle pour participer à la réaction de blanchiment. Il est donc important d'éliminer les métaux ou de contrôler et de stabiliser la liqueur de blanchiment. La vitesse de décomposition du peroxyde dépend du type d'ions métalliques, du pH et de la température. La décomposition catalytique avec les ions métalliques est accentuée à pH alcalin [2]. Les étapes d'élimination des métaux sont donc importantes pour assurer le succès et l'efficacité du blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes mécaniques.

Tableau 2.2 : Réactions de décomposition du peroxyde [2]

Réactions se produisant pendant la décomposition du peroxyde d'hydrogène	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}\bullet$	[équation 8]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{H}^+ + \text{OOH}\bullet$	[équation 9]
$\text{OOH}\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}\bullet$	[équation 10]
$\text{H}\bullet + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	[équation 11]
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	[équation 12]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OOH}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2 \uparrow$	[équation 13]

Il existe deux moyens principaux pour traiter les métaux durant le processus de blanchiment au peroxyde : en stabilisant la liqueur blanchissante (avec du silicate) ou en prétraitant la pâte avec des agents chélatants organiques et éliminant les métaux ainsi chélatés.

Les ions métalliques présents dans la pâte et étant les plus susceptibles de catalyser de façon importantes la décomposition du peroxyde sont dans l'ordre le manganèse, le fer et le cuivre [2].

2.4 STABILISATION DU PEROXYDE

2.4.1 Silicate de sodium

Une des méthodes pour limiter la décomposition catalytique du peroxyde consiste à stabiliser la liqueur de blanchiment, généralement en ajoutant du silicate de sodium (41°Be), ci-après appelé simplement « silicate », à la liqueur alcaline de blanchiment. Le silicate, en plus d'être un stabilisant rentable dans le processus de blanchiment au peroxyde, offre deux avantages importants [3] :

- a) il réduit considérablement la décomposition du peroxyde qui se produit durant le blanchiment et,
- b) il augmente la stabilité de la liqueur de blanchiment.

En usine, on utilise généralement un mélange composé de 3 % de silicate de sodium ou moins selon la charge de peroxyde appliquée. Lorsque la circulation d'eau en boucle fermée entraîne l'accumulation de silicate ou lorsque des problèmes de dépôts surviennent, on utilise généralement une charge de silicate moins élevée pour minimiser les problèmes. Dans les cas où le prétraitement est très efficace ou lorsque le degré de contamination de la pâte par des métaux est faible (exemple : peuplier faux-tremble), la proportion de silicate nécessaire pour assurer un blanchiment satisfaisant peut être davantage réduite, particulièrement si le blanchiment s'effectue à haute consistance [3].

Lorsqu'il n'est pas possible d'employer du silicate (s'il s'agit d'un blanchiment durant raffinage), il faut recourir à d'autres méthodes de stabilisation. La solution la plus courante pour stabiliser la liqueur de blanchiment, outre l'ajout de silicate, consiste à ajouter des stabilisants organiques, notamment des organo-phosphonates. Ceux-ci constituent le choix idéal par rapport aux dérivés d'acide carboxylique comme le DTPA (sel pentasodique du diéthylènetriaminepentaacétate), qui convient mieux durant le

processus de prétraitement. L'utilisation de stabilisants organiques est peu répandue, à la fois pour des motifs de rendement et de coûts. Il est présentement difficile de trouver un stabilisant plus rentable que le silicate sur le marché.

2.4.2 Mécanisme de stabilisation.

Plusieurs théories tentent d'expliquer le rôle du silicate dans le processus de blanchiment au peroxyde de la pâte mécanique. Certains auteurs pensent notamment que le silicate agit comme stabilisant du peroxyde, séquestrant des ions métalliques, agent tampon et réducteur de l'énergie de surface (passivation). En ce qui a trait à la stabilisation, la séquestration des ions métalliques et la passivation de surface constituent deux fonctions importantes du silicate. Certains résultats montrent que le silicate peut agir comme agent séquestrant ou complexant des métaux. D'autres expériences montrent également que même après un prétraitement visant à éliminer une partie des métaux présents dans la pâte, l'ajout de silicate à la liqueur de blanchiment augmente le degré de blancheur obtenu, à teneur en peroxyde égale. Ce phénomène est illustré à la figure 2.2, où le degré de blancheur obtenu à l'aide de différentes concentrations de silicate dans de la pâte chélatée et non chélatée.

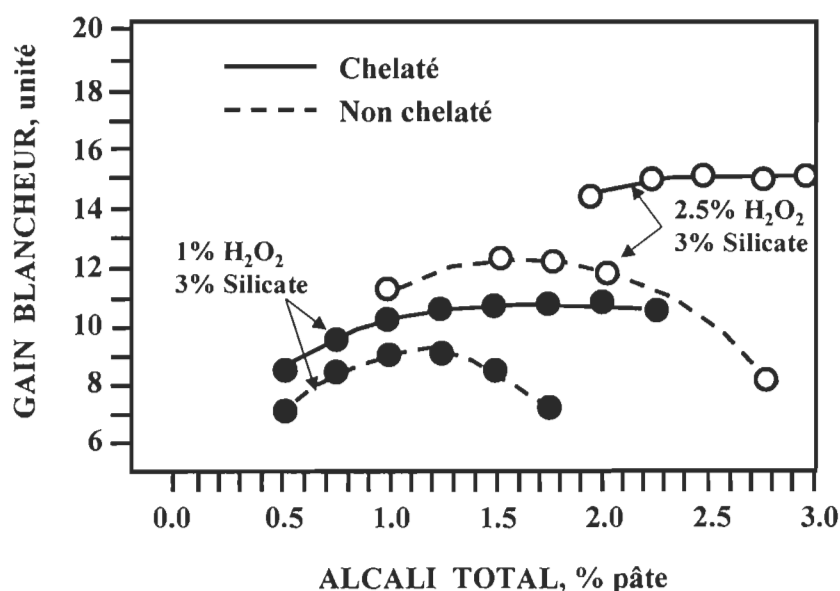


Figure 2.2 : Impact de l'addition de silicate de sodium sur le gain de blancheur pour une pâte chélatée et non-chélatée [11].

La quantité de peroxyde résiduel est aussi augmentée par l'addition de silicate, ce qui suggère que la décomposition du peroxyde est réduite. Il est aussi évident que la quantité de silicate ajouté devrait augmenter lorsque la charge de peroxyde est augmentée (figure 2.3). La réponse à l'addition de silicate pour de faibles charges de peroxyde (<1%) est pratiquement nulle. Pour des charges de peroxyde intermédiaires (3 à 5%), une charge de silicate de plus de 3% n'a pas d'influence additionnelle sur le niveau de réponse et à charge plus élevée de peroxyde (8%), l'ajout additionnel de silicate améliore le profil de blancheur.

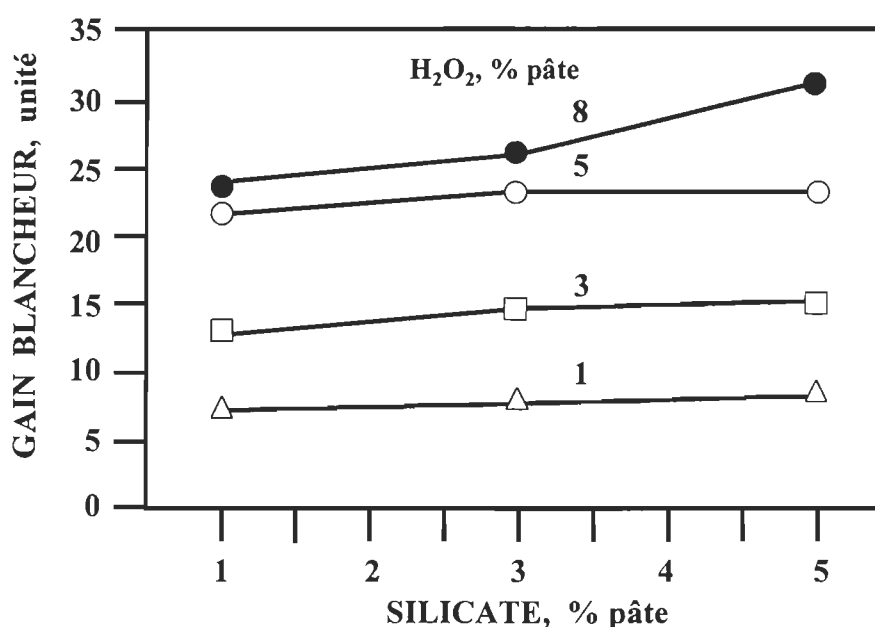


Figure 2.3 : Addition du silicate en fonction du peroxyde ajouté [10].

Une autre fonction importante du silicate serait le pouvoir tampon de celui-ci. Le pouvoir tampon est définie comme l'habileté d'une solution tampon à résister aux changements de pH pouvant résultés de l'addition d'une solution acide ou basique [12]. Le pouvoir tampon est mesuré en valeur tampon β définie comme suit :

$$\beta = -db/dpH$$

où db est l'ajout d'un acide fort (mole/L) résultant en une diminution du pH.

Fairbank et Colodette [12] ont montré que le pouvoir tampon du silicate de sodium n'améliore pas l'efficacité de blanchiment lorsque la décomposition du peroxyde n'est pas un facteur important. Par ailleurs, ils ont démontré que lorsque la décomposition du peroxyde devient un facteur important lors du blanchiment, l'effet tampon du silicate résulte en un meilleur gain de blancher.

Dans les conditions qui prévalent en usine, la décomposition du peroxyde est souvent un facteur important car les ions métalliques ne peuvent être enlevés complètement de la pâte.

Le pouvoir tampon est donc une fonction importante du silicate lorsque la pâte contient encore des ions métalliques. Cela est due au fait que le pH de blanchiment pouvant être abaissé pour une même charge totale d'alcali, les réactions de décomposition sont minimisées. Le pouvoir tampon du silicate est montré aux figures 2.4 et 2.5.

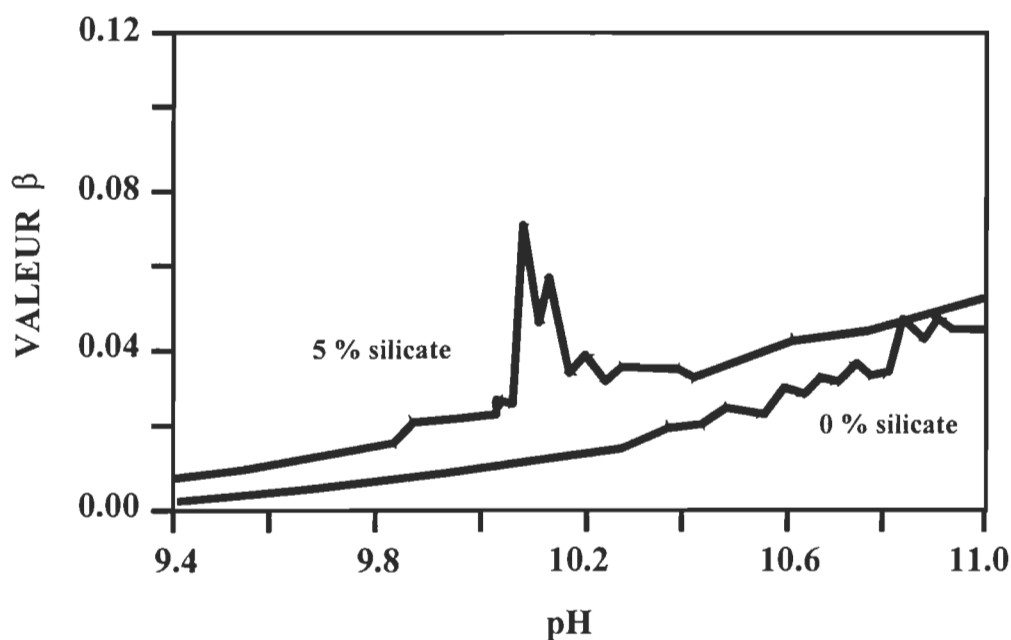


Figure 2.4 : Mesure du pouvoir tampon (β) dans une liqueur de blanchiment [12].

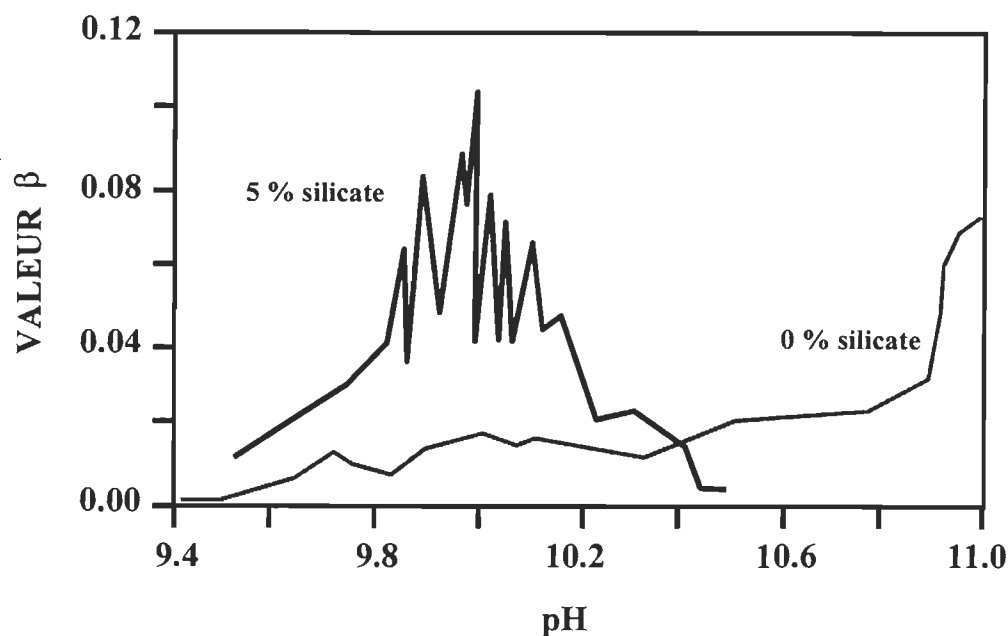


Figure 2.5 : Pouvoir tampon (β) pendant un blanchiment au peroxyde [12].

2.5 PRÉTRAITEMENT DE LA PÂTE

2.5.1 Séquestrants organiques

Le prétraitement de la pâte mécanique avant l'étape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène vise à fixer et à éliminer la plus grande partie des métaux de transition présents dans la pâte avant d'ajouter la liqueur de blanchiment. On effectue conventionnellement ce traitement à l'aide d'un agent chélatant organique, c'est-à-dire un composé chargé négativement, capable de former une structure annulaire forte qui enferme un cation et altère sa réactivité [13].

Il existe plusieurs types de produits séquestrants sur le marché. Le sel pentasodique du diéthylènetriaminépentaacétate (DTPA) est l'un des plus utilisés pour le prétraitement de la pâte. Ce produit possède huit ligands qui sont formés par les électrons des cinq atomes d'oxygène et les doublets d'électrons libres des trois atomes d'azote [14]. La structure du DTPA est présentée à la figure 2.6. Dans cet ouvrage, le prétraitement de la pâte avec du DTPA est utilisé comme base de comparaison de l'efficacité de séquestration. En plus d'être compatible avec le peroxyde d'hydrogène, le DTPA établit

un lien très fort avec le manganèse, l'agent de décomposition du peroxyde d'hydrogène le plus actif [14].

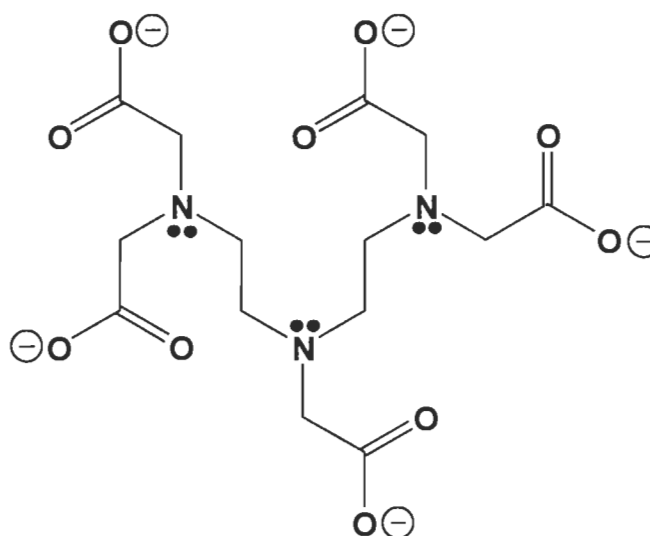


Figure 2.6 : Structure du DTPA.

Le prétraitement est généralement effectué à faible consistance (3 à 5 %), par exemple dans un cuvier de latence, après l'étape de raffinage, à un pH de 4.0 à 6.0 [9]. Avant d'être blanchie, la pâte est épaissie à consistance moyenne (10 % à 15%) à l'aide d'un épaississeur par gravité ou à disque, ou encore à concentration élevée (20 à 35 %) à l'aide d'une presse à double toile. L'étape d'épaississement est cruciale, puisque c'est au cours de ce processus que les métaux chélatés (liés) sont extraits de la pâte. S'il n'est pas possible d'épaissir la pâte avant le blanchiment, l'ajout d'un agent chélatant contribue tout de même à réduire la décomposition du peroxyde durant le blanchiment, mais l'efficacité de la réaction est beaucoup moins grande. L'ajout de stabilisants organiques à la liqueur de blanchiment sera abordé un peu plus loin. La quantité de DTPA ajoutée est généralement de l'ordre de 1 à 6 kilogrammes par tonne; le produit est incorporé à la pâte tel quel.

2.5.2 Impact du prétraitement

Il existe deux paramètres facilement mesurables pour évaluer l'incidence du prétraitement sur le degré de blancheur obtenu et déterminer la concentration optimale.

Il s'agit du degré de blancheur (pour une même quantité de liqueur de blanchiment) et de la consommation de peroxyde d'hydrogène, que l'on peut calculer en mesurant la quantité résiduelle de peroxyde d'hydrogène dans la pâte à la sortie de la tour de blanchiment (figure 2.7). Le prétraitement a permis d'augmenter d'au moins 4 points le degré de blancheur de l'échantillon de pâte chimico-thermomécanique n°1, tout en réduisant la consommation de peroxyde d'hydrogène de 35 %. Cette réduction peut être très importante lorsque la liqueur blanchissante est recueillie à la fin de l'étape de blanchiment pour être réutilisée. Il apparaît également clair que l'ajout de DTPA en concentration supérieure à 0.4 % ne procure aucun avantage supplémentaire.

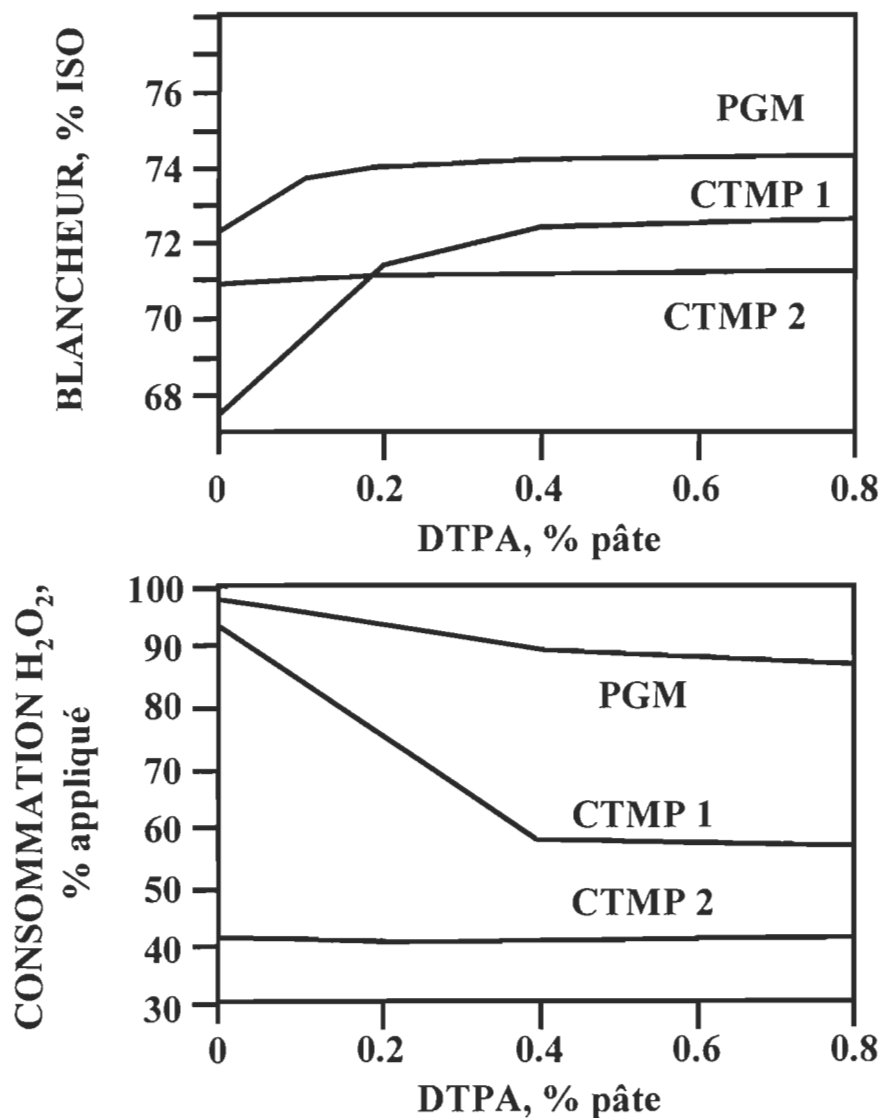


Figure 2.7 : Effet du DTPA sur la blancheur et la consommation de peroxyde [9].

Les résultats sont moins satisfaisants pour l'échantillon de pâte mécanique sous pression, la figure 2.7 montre également un exemple de pâte (CTMP) sur laquelle le prétraitement n'a eu aucun effet important sur le degré de blancheur obtenu, ni sur la consommation de peroxyde d'hydrogène. Dans ce cas, le prétraitement n'est pas recommandé.

2.5.3 La séquestration des ions métalliques

Comme il a été mentionné, les principaux ions responsables de la décomposition du peroxyde sont le manganèse, le fer et le cuivre. De ces derniers, c'est le manganèse qui est absorbé d'avantage sur la fibre [15].

Les ions métalliques présents dans le bois forment des complexes avec la lignine, la cellulose ainsi qu'avec d'autres composés du bois. La stabilité de ces complexes diffère selon le type d'ions et le type de composé avec lequel l'ion est complexé. On peut comparer la stabilité de ces complexes en comparant leur différente constante de stabilité. Plus la constante est élevée, plus le complexe sera stable.

Les constantes de stabilité de différents ions métalliques complexés avec des composés modèles de la lignine et de la cellulose sont présentés au tableau 2.1. Dans ce même tableau, on retrouve également les constantes de stabilité pour différents ions métalliques complexés avec le DTPA.

En comparant les valeurs des constantes de stabilité, on remarque que les complexes d'ions métalliques avec le composé modélisant la lignine sont plus stable que ceux avec le composé modélisant la cellulose. Cela explique pourquoi les pâtes mécaniques contenant une grande quantité de lignine ont une grande affinité avec les ions métalliques. Ces constantes de stabilité sont toutefois plus élevées pour les complexes avec le DTPA, raison pour laquelle celui-ci est un bon agent séquestrant.

Tableau 2.3 : Constantes de stabilité des complexes d'ions métalliques avec des molécules modèles de la lignine, de la cellulose et le DTPA [16].

SUBSTRAT	ION MÉTALLIQUE	Log K
Catéchol	Mg ⁺²	5.7
	Mn ⁺²	7.72
	Fe ⁺²	7.95
	Cu ⁺²	13.9
	Fe ⁺³	13.9
Acide glucosique	Mg ⁺²	0.7
	Ca ⁺²	1.21
	Fe ⁺²	1.0
DTPA	Fe ⁺³	28.6
	Cu ⁺²	21.1
	Al ⁺³	18.6
	Fe ⁺²	16.5
	Mn ⁺²	15.1
	Ca ⁺²	10.7
	Mg ⁺²	9.0

2.5.4 Acides organiques

Les acides organiques sont capables de séquestrer certains ions métalliques lors d'un prétraitement de la pâte. Le nombre et l'emplacement des groupements acides carboxyliques ont une influence sur l'efficacité des acides à séquestrer les ions métalliques.

Leur structure sont présentées à la figure 2.8. Comme on peut le constater sur cette figure, ces produits possèdent tous des groupements acide carboxylique en différents nombres. Par exemple, l'acide citrique en possède trois tandis que l'acide gluconique n'en possède qu'un seul. Les acides organiques peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres produits séquestrants tels les zéolites pour le prétraitement.

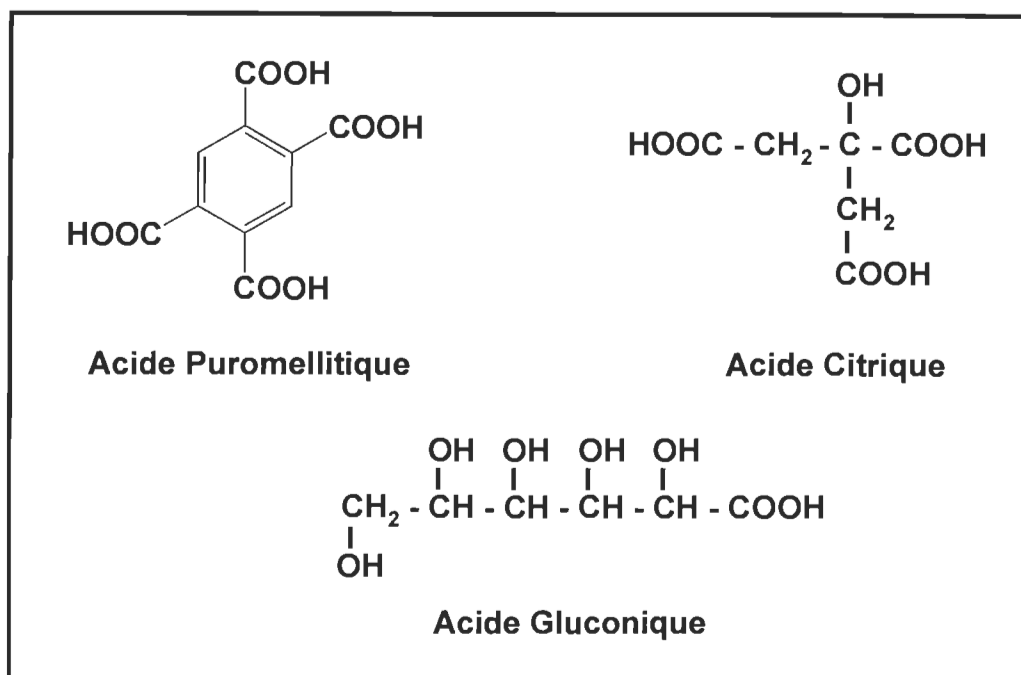


Figure 2.8 : Acides organiques

2.6 PARAMÈTRES DU PROCÉDÉ

Le prochain point qui sera discuté est le contrôle du procédé de blanchiment. Une séquence de blanchiment normale repose principalement sur trois variables de contrôle du procédé:

- a) la concentration chimique,
- b) le temps et
- c) la température.

Dans le cas du blanchiment au peroxyde des pâtes mécaniques, il y a un élément additionnel à considérer. Comme il a été mentionné lors de la discussion sur la formation de l'ion perhydroxyle, il y a un optimum pour le niveau total d'alcali (combinaison de la concentration en hydroxyde de sodium en plus de la contribution des autres composants de la liqueur de blanchiment tel le silicate) afin d'obtenir la meilleure efficacité de blanchiment possible et de maximiser le gain de blancheur.

2.6.1 Concentration

Lors du blanchiment au peroxyde, la concentration chimique est contrôlée de deux manières :

- 1) par l'ajout de produit(s) chimique(s) et
- 2) par la consistance à laquelle le blanchiment s'effectue.

L'effet d'une augmentation de la concentration en peroxyde est indiqué à la figure 2.9. On constate que le degré de blancheur augmente graduellement lorsque la concentration en peroxyde augmente. Comme la réaction de blanchiment de l'anion perhydroxyle dépend de la concentration, il est possible d'augmenter considérablement le degré de blancheur en épaississant simplement la pâte jusqu'à une concentration de 20 % ou plus (figure 2.10).

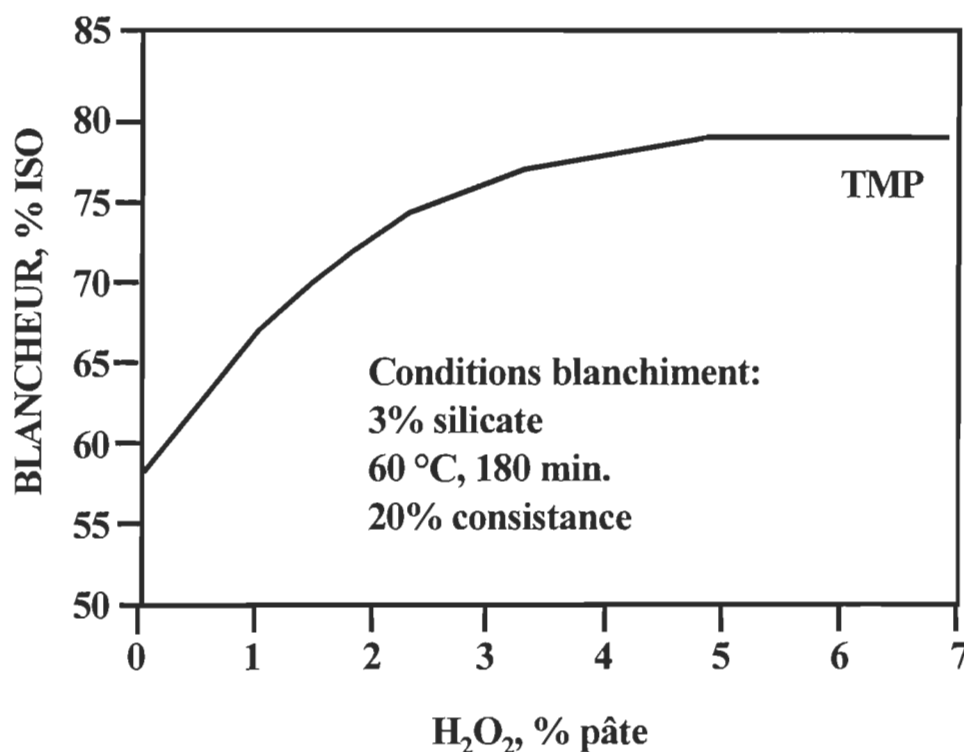


Figure 2.9 : Impact de la charge de peroxyde d'hydrogène sur la blancheur [8].

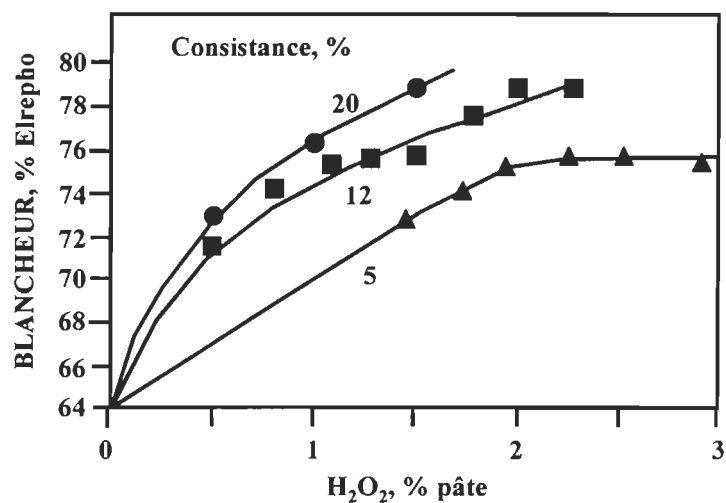


Figure 2.10 : Effet de la consistance sur le profile de blancheur [8].

2.6.2 Temps et température

Le temps et la température sont interreliés. La réaction de blanchiment est accélérée à température élevée, mais il est généralement possible d'obtenir un degré de blancheur égal ou supérieur à une température moins élevée (60 à 65°C) en augmentant simplement le temps de rétention (figure 2.11).

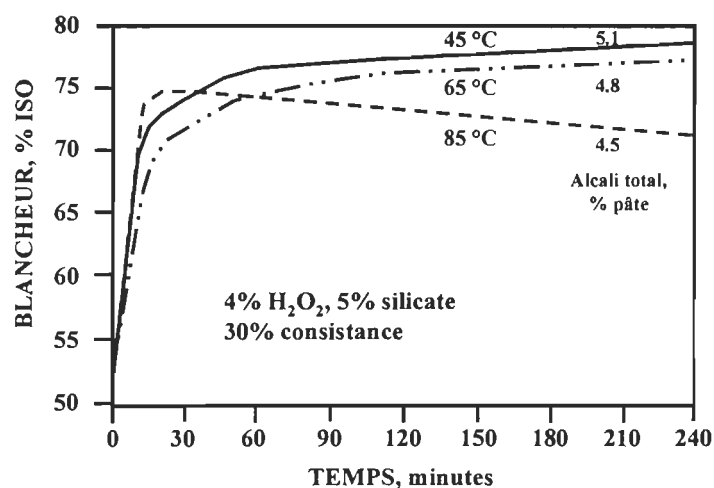


Figure 2.11 : Effet de la température à un taux d'alcali optimal [8].

2.6.3 Alcali total

Comme il a été mentionné plus haut, il existe une charge d'alcalinité totale (AT) optimale pour chaque pâte. Le pH, le temps, la température, le produit chimique utilisé

et la consistance sont tous des facteurs qui jouent un rôle dans la définition de l'alcali total optimal d'une pâte particulière. La variance de l'alcali total correspondant à une teneur en peroxyde donnée est illustrée à la figure 2.12, où on voit clairement que l'AT optimal diminue lorsque la teneur en peroxyde augmente. Pour exprimer cette relation, on utilise le rapport $AT : H_2O_2$. À faible charge en peroxyde, le rapport se trouve généralement entre 1.0 et 1.5; lorsque la teneur en peroxyde est élevée (et lorsque le pH de la pâte non traitée est presque neutre ou alcalin), le rapport descend sous 1.0, chutant parfois jusqu'à 0.5. Cette relation est illustrée à la figure 2.13.

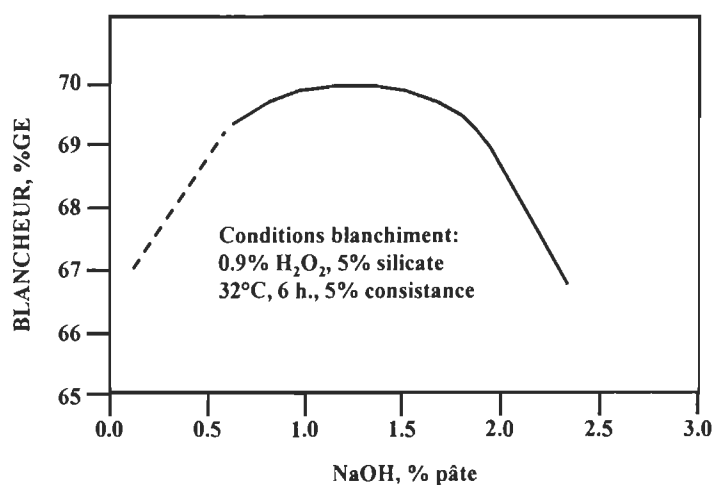


Figure 2.12 : Effet de la charge d'alcali sur le profile de blancheur [8].

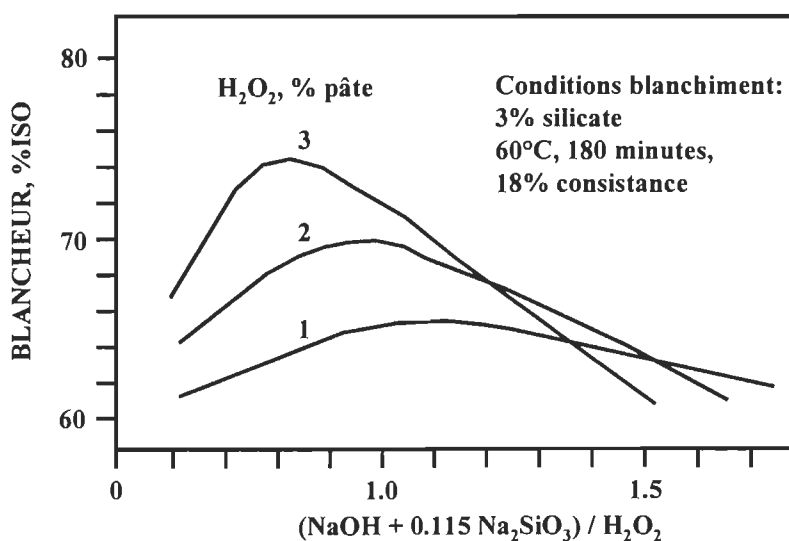


Figure 2.13 : Influence du rapport alcali total: peroxyde sur la blancheur [8].

CHAPITRE 3

ZÉOLITE

3.1 INTRODUCTION

Les zéolites sont des composés que l'on retrouve à l'état naturel. Ils peuvent aussi être synthétisés à partir du silicate de sodium et de l'alumine. Les zéolites ont été décrites pour la première fois comme un groupe de minéraux par le minéralogiste Suédois le Baron Axel Cronstedt en 1756.

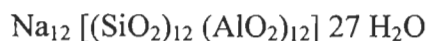
Les zéolites sont des aluminosilicates poreux et cristallins dont la structure tridimensionnelle est constituée de tétraèdres formés à partir de molécules AlO_4 et SiO_4 . Ces tétraèdres sont assemblés selon différents schémas réguliers; ils sont reliés les uns aux autres par des atomes d'oxygène pour constituer un réseau cristallin ouvert formé de canaux et de pores.

Les pores d'une zéolite sont de taille uniforme (de 3 Å à 10 Å) la valeur dépend uniquement de la structure unitaire du cristal [17]. Ces pores excluent complètement toute molécule plus grande que leur diamètre. Les nombreux pores des zéolites en font des molécules dont la surface spécifique est très élevée. De plus, les pores leur confèrent un potentiel de sélectivité envers différents ions, alors que les atomes d'aluminium des zéolites confèrent à celles-ci leur capacité d'échange cationique, lorsqu'un échange ionique a lieu dans la zéolite.

Les zéolites ont une capacité d'échange ionique élevée; on les utilise dans les détergents en poudre pour éliminer les ions calcium de l'eau de lessive. Les zéolites sont thermostables; elles sont également chimiquement stables sur une plage de pH de 4.5 à 12. Le degré de blancheur des zéolites de synthèse est élevé (94 à 99 % selon l'échelle de blancheur ISO). Les zéolites de synthèse sont utilisées sous forme de poudre, elles sont constituées de particules dont le diamètre varie d'un demi à quelques microns.

3.2 COMPOSITION ET STRUCTURE

Les plus importantes structures de zéolites sont basées sur l'unité *sodalite*. Le minéral sodalite est lui-même constitué de plusieurs unités sodalite. La structure de la zéolite-A est présentée à la figure 3.1, et sa formule générale est de :



Dans cette zéolite-A le rapport Si/Al est de 1, pour une zéolite-Y le rapport Si/Al est de 1.5 pour 3, pour certaines zéolites, il peut même atteindre 5.5. Le changement de rapport influe sur la capacité échangeuse d'ions. Les zéolites à très haute teneur en silice possèdent un caractère hydrophobique avec une affinité pour les hydrocarbures.

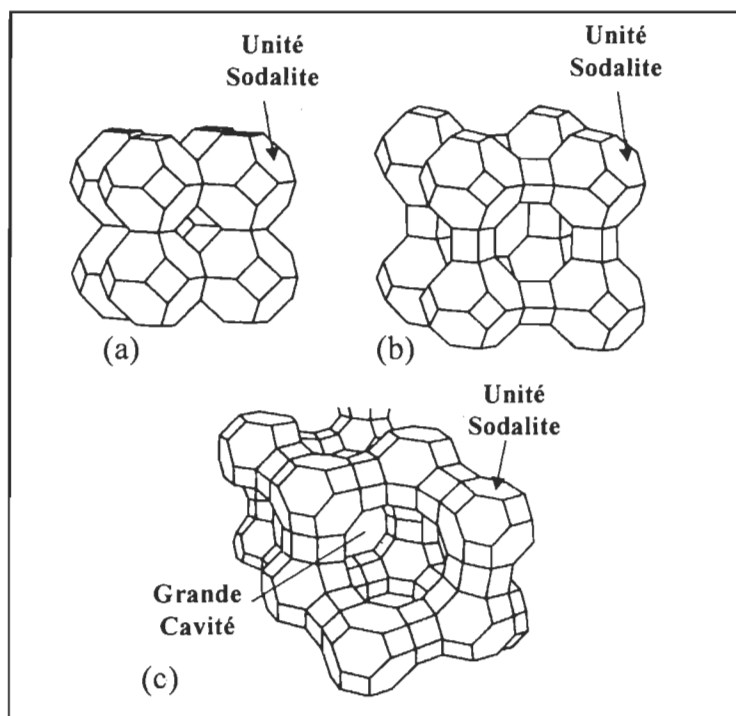


Figure 3.1 : Zéolite construit à partir d'unité sodalite : (a) sodalite; (b) zéolite-A; (c) zéolite-Y [18].

Les zéolites se classent en différents types selon leur structure spécifique, leur formule chimique et la dimension de leur pores (tableau 3.1). Elles ont aussi la caractéristique de pouvoir être modifiées.

Tableau 3.1. Formule élémentaire, capacité échangeuse de cations et degré de blancheur des zéolites [19].

Zéolite	Formule ^a	CEC ^b (méq/g)	Degré de blancheur (% ISO)
A	2 SiO ₂ Al ₂ O ₃ Na ₂ O	7.0	96.6
P	2 SiO ₂ Al ₂ O ₃ Na ₂ O	7.0	98.6
Y	5.3 SiO ₂ Al ₂ O ₃ Na ₂ O	4.1	98.6
M10A	13 SiO ₂ Al ₂ O ₃ Na ₂ O	2.1	94.4

^a Déterminée à partir des analyses élémentaires fournies par les fabricants

^b Capacité échangeuse de cations (CEC)

Calculée pour des zéolites anhydres à partir de la formule développée

Les zéolites présentent une structure cristalline tridimensionnelle comportant plusieurs pores de dimension uniforme formant ainsi une molécule très poreuses. Par ce fait, elles sont reconnues pour leur très grande surface spécifique.

Le tableau 3.2 présente les caractéristiques et la formule chimique hydratée de la zéolite-A et de la zéolite-Y tel que fournis par le fabricant. La zéolite-A utilisée est composée de 17% Na₂O, 33% SiO₂, 28% de Al₂O₃ et d'eau. Elle est sous forme de microparticule qui se disperse facilement en milieu alcalin à un pH variant entre 10 et 11.

Tableau 3.2: Structures et caractéristiques des zéolites

Formule chimique Générale	Na ₂ O.Al ₂ SiO ₃ .xSiO ₂ .yH ₂ O	
	Zéolite Type A	Zéolite Type Y
Formule chimique	Na ₂ O.Al ₂ SiO ₃ .2SiO ₂ .4,5H ₂ O	Na ₂ O.Al ₂ SiO ₃ .4,8SiO ₂ .8,9H ₂ O
Pores	4.2 Å (cage-α) 2.2 Å (cage-β)	7.4 Å
Ratio Si/Al	1	1.5 à 3

3.3 CAPACITÉ ÉCHANGEUSE D'IONS

De par leur structure et leur composition, les zéolites agissent comme un tamis moléculaire pouvant absorber différentes molécules selon la dimension de ses pores. La grosseur des pores détermine quels types de molécules seront adsorbés dans les zéolites. Si les pores sont trop gros pour la molécule ou l'ions à adsorber, il n'y aura tout simplement pas d'adsorption et ceux-ci passeront autour ou à travers du zéolite. La dimension des pores ou canaux est donc très importantes.

Les propriétés d'échangeuse de cation des zéolites dépendent de plusieurs facteurs [19] :

- (1) nature de l'espèce chimique (ion anhydre ou hydraté), la taille et la charge du cation;
- (2) température;
- (3) concentration du cation dans la solution;
- (4) espèce chimique de l'anion associé au cation dans la solution;
- (5) solvant (la plupart des échanges sont effectués dans des solutions aqueuses, bien que certaines expériences aient été faites dans des solvants organiques);
- (6) propriétés structurales de la particule de zéolite.

La sélectivité d'échange ionique, c'est-à-dire le tamisage complet ou partiel de différents cations par les zéolites, peut être attribué à l'un ou à plusieurs des trois mécanismes suivants :

- (1) le cation peut être trop volumineux pour entrer dans les canaux et les pores de la zéolite ou, dans certains cas, le cation échangeable est bloqué durant la synthèse et ne peut être remplacé;
- (2) la distribution de la charge dans la structure de la zéolite peut nuire au cation;
- (3) la taille du cation hydraté en solution aqueuse peut influencer et retarder l'échange, puisqu'un échange doit avoir lieu avec les molécules du solvant pour permettre au cation de diffuser par des ouvertures trop petites pour accommoder le cation solvaté.

La capacité d'échange de base finale d'une zéolite dépend de sa composition chimique; on observe une meilleure capacité d'échange avec des zéolites dont le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est faible (tableau 3.3). En solution aqueuse, la capacité d'échange efficace

correspond à celle de la zéolite hydratée. Dans de nombreux cas, la capacité d'échange mesurée diffère des valeurs théoriques en raison de la présence d'impuretés (par exemple dans le cas de zéolites minérales) ou de variation de la composition chimique. La capacité d'échange varie selon le cation échangé.

Tableau 3.3 : Capacité échangeuse de diverses zéolites [20]

Zéolite	Rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	még/g (anhydre)	még/g (hydratée)
Zéolite A	1	7.0	5.5
Zéolite X	2	5.0	4.7
Zéolite T	3.5	3.4	2.8

Comme il a déjà été mentionné, les zéolites séquestrent les ions métalliques en procédant par un échange d'ions sodium contenus initialement dans la zéolite avec les ions métalliques à séquestrer. La réaction d'échange d'ions dans la zéolite est schématiquement représentée à la figure 3.2.

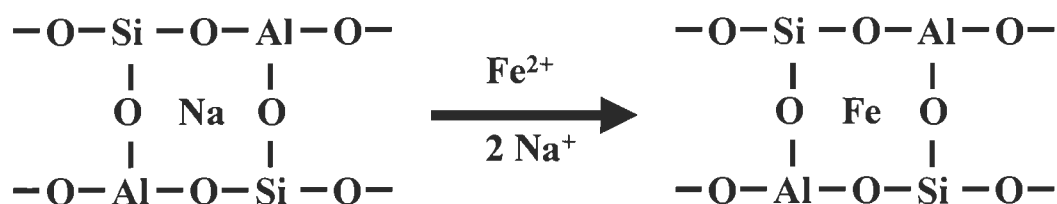


Figure 3.2 : Échange d'ions dans les zéolites

La caractéristique la plus importante des zéolites est son réseau de cavités (pores) qui forment un système de canaux à travers la structure [21]. Les pores peuvent adsorber d'autres molécules assez petites pour pénétrer à l'intérieur de la structure moléculaire du zéolite. L'adsorption dans les cavités est contrôlée par la taille des fenêtres ou l'ouverture du pore qui est déterminé par la taille du cycle d'unité sodalite. Un cycle à quatre unités sodalite montre un pore dont le diamètre est d'environ 260 picomètre, cette dimension permet de faire entrer une molécule d'eau. Un cycle à huit unités montre un

diamètre de la fenêtre de 410 picomètre, mais une cavité interne dont le diamètre atteint 1140 picomètre. Pour les cycles à 12 unités, le diamètre de la fenêtre du pore est environ de 740 pm et la cavité interne est de 1180 picomètre. Les pores donnant accès aux canaux internes forment un tamis tridimensionnel dont la taille des mailles varie entre 300 et 1000 picomètre. C'est pourquoi, on désigne aussi les zéolites par le terme de tamis moléculaire. C'est cet arrangement de cavités et de canaux qui procure les caractéristiques et la structure dans l'espace des cristaux expliquée précédemment (en feuille ou en chaîne). Le tableau 3.4 montrent approximativement le diamètre des pores de certaines zéolites.

Tableau 3.4 : Diamètre des fenêtres et des cavités dans des zéolites [19].

Zéolite	Nombre de tétraèdre dans l'anneau	Diamètre de la fenêtre (pm)	Diamètre de la cavité (pm)
Sodalite (SOD)	4	260	600
Zéolite-A (LTA)	8	410	1140
Zéolite Y (FAU)	12	740	1180

Dans notre étude, la zéolite de type A a été choisie pour ses caractéristiques structurales et sa capacité d'échange. Elle possède des cages- α d'un diamètre de 4.2 Å. Les rayons atomiques des ions métalliques qui nous concernent sont les suivants :

1. Mn^{2+} : 0.91 Å
2. Fe^{2+} : 0.83 Å
3. Cu^{2+} : 0.69 Å

Les diamètres des ces ions sont donc assez petits pour entrer dans la zéolite. De plus, avec des pores de 4.2 Å de diamètre, la zéolite A peut réussir à capter ces ions.

3.3.1 Sélectivité d'échange ionique de différentes zéolites

La section qui suit traite principalement de l'échange ionique relatif au manganèse puisque c'est l'ion pouvant être séquestré le plus efficacement lors d'un traitement conventionnel au DTPA et dont la présence est la plus néfaste pour la décomposition du peroxyde. Les zéolites ont généralement une plus grande sélectivité pour l'échange

d'ions calcium que pour les ions manganèse, l'ordre de sélectivité établi par Manuel et coll.. [22] le montre bien, $Zn > Sr > Ba > Ca > Co > Ni > Cd > Mn$. Toutefois, la séquence de sélectivité ne tient pas compte de l'influence de certains facteurs, tels les propriétés d'échange ionique de la pâte, de la dépendance du pH et de la température sur la sélectivité et la force de la liaison des ions dans la pâte. La zéolite A est la plus étudiée dans le domaine du blanchiment des pâtes [23-25].

3.3.2 Comparaison de la zéolite A avec le DTPA et le EDTA

La zéolite A est la plus commune des zéolites sur le marché et est utilisée pour éliminer les ions calcium de l'eau de lessive [26]. Les zéolites A et P sont des zéolites qui ont la capacité de chélation la plus grande parmi toutes les zéolites. Comme on peut le constater dans le tableau 3.5, la capacité de chélation pour la zéolite A est environ 75% plus élevée comparativement au DTPA et EDTA.

Tableau 3.5. Comparaison de la zéolite A avec le DTPA et l'EDTA pour la séquestration du manganèse [26]

Agent Séquestrant	Capacité de séquestration pour le manganèse si la sélectivité pour la chélation du Mn est de 100% (kg Mn/kg)
Zéolite A ^a	0.19
DTPA ^b	0.11
EDTA ^b	0.12

^a Capacité de chélation fournie par Degussa AG

^b Capacité de chélation fournie par la compagnie Dow Chemical

3.3.3 Utilisation des zéolites dans le blanchiment de la pâte

Le silicate de sodium agit comme désactivateur des ions métalliques en formant des complexes avec les ions tels le Mn, le Cu, le Ca et le Fe. Il possède également en milieu alcalin, un effet tampon lors de la réaction du peroxyde avec les chromophores [27-31]. Les zéolites montrent des propriétés similaires au silicate de sodium [19].

Comme il a été mentionné auparavant, elles possèdent une bonne capacité d'échange d'ions. Contrairement à une suspension alcaline de silicate de sodium, leur insolubilité dans l'eau limite leur diffusion dans la fibre et les rendent moins actives dans le processus de désactivation des métaux. Néanmoins, les zéolites possèdent aussi des propriétés uniques que ne possèdent pas le silicate de sodium. Due à leur nature poreuse, elles sont légères et sont faciles à séparer par gravité; elles peuvent adsorber plusieurs polymères d'une suspension aqueuse de matière fibreuse [32]. Elles peuvent également être modifiées pour obtenir des propriétés de capacité d'échange d'ions sur mesure ou des propriétés catalytiques spécifiques par leur nature réductrice ou oxydante [33]. Convenablement modifiées, les zéolites peuvent améliorer l'efficacité de stabilisation du peroxyde aussi bien qu'activer la réactivité du peroxyde à l'égard de la modifications et de l'élimination des chromophores de la pâte [6].

Dans le secteur des pâtes recyclées, il a été démontré que l'addition de la Na-zéolite A et de peroxyde, permet d'éliminer les métaux nuisibles et adoucie l'eau dans la liqueur de blanchiment [6]. De plus, le brevet de Leonhardt [5] montre que la zéolite peut agir comme désactivant de métaux dans le blanchiment de PTM.

Pour l'élimination des chromophores de la lignine, le fer et le manganèse sont les principales impuretés tandis que le cuivre et autres métaux sont habituellement présents en concentrations beaucoup plus faibles. L'un des rôles de la Na-zéolite A dans la stabilisation du peroxyde est la désactivation de certains métaux de transition. Cependant, l'insolubilité des zéolites dans la suspension fibreuse limite l'implication de ces substances inorganiques dans les réactions d'échange avec les métaux lourds contenus à l'intérieur de la matrice fibreuse.

Un autre critère pour la désactivation effective des métaux dans les réactions du peroxyde d'hydrogène est la formation de complexes stables avec les métaux de transition. Il est actuellement difficile de montrer l'existence de complexes zéolites avec les métaux de transition. Cependant, il a été démontré que l'ordre d'addition de

l'hydroxyde de sodium et de la Na-zéolite A possède une influence sur les réactions d'élimination des chromophores d'une pâte recyclée. Les résultats présentés dans le tableau 3.6 montrent que la valeur finale de réflectance, pour un système où la zéolite est ajoutée à la pâte avant le NaOH, est plus élevée que dans le cas inverse.

Tableau 3.6 : Effet de l'ordre d'addition du zéolite pour une pâte recyclée [24]

Ordre d'addition	pH* initial	Réflectance	Peroxyde consommé*, %
Pâte recyclée/Zéolite/NaOH	10.5	0.646	92.8
Pâte recyclée/NaOH/zéolite	10.8	0.632	95.1

*La précision de la mesure du pH et de la concentration de peroxyde est de ± 0.02 et $\pm 0.5\%$ respectivement.

Actuellement, les usines de pâtes et papier n'utilisent pas les zéolites pour le blanchiment de la pâte. Tous les articles publiés au cours des dernières années sur l'utilisation des zéolites dans le processus de blanchiment de la pâte portaient sur des expériences menées en laboratoire. D'après ces études, le processus de blanchiment par zéolites, en comparaison du blanchiment sur support de silicate de sodium ou d'agents chélatants, permet de réduire à la fois la consommation en peroxyde d'hydrogène et la quantité d'hydroxyde de sodium à ajouter à l'étape de blanchiment [4, 5, 27]. La réduction de la quantité d'hydroxyde de sodium permet de réduire l'effet de jaunissement du papier ainsi que la demande chimique en oxygène. Dans le cas du blanchiment d'une pâte désencrée [27], l'ajout de zéolite-A, dans une proportion de un à quatre, contribue à réduire la demande chimique en oxygène de 19,5 kg/T à 16,2 kg/T, ce qui indique que la zéolite possède la capacité de retenir de petites molécules organiques.

3.3.4 Action des zéolites dans le processus de blanchiment de la pâte

Les études publiées et les brevets déposés relativement à l'utilisation de zéolites dans le blanchiment de la pâte ne comportent aucune indication claire du mode d'action des

zéolites. Celles-ci sont généralement utilisées au cours d'une étape de prétraitement, où une réaction de chélation se produit entre les zéolites et les ions métalliques de transition. On procède par la suite à un lavage de la pâte, généralement à l'aide d'une presse ou d'un filtre à disques, ce qui permet de retirer une partie des zéolites et des métaux de transition de la pâte avant l'étape de blanchiment.

CHAPITRE 4

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre présente les procédures expérimentales utilisées lors de nos travaux, il se divise en deux parties : le prétraitement de la pâte et le blanchiment de la pâte.

Il est à noter que l'eau utilisée dans le cadre de nos expériences est de l'eau déminéralisée.

4.1 PRÉTRAITEMENT DE LA PÂTE

La pâte utilisée lors des essais est une pâte thermomécanique composée d'environ 70% sapin et 30% épinette. Elle provient de l'usine de papier journal Kruger de Trois-Rivières.

La pâte initiale est pesée pour obtenir une quantité équivalent à 5 g. sec et introduite dans un sac de polyéthylène. Pour atteindre la consistance désirée de 10%, de l'eau est ensuite ajoutée à la pâte.

Par la suite, l'agent séquestrant est ajouté. Dans le cas des expériences combinant la zéolite en combinaison avec un sel organique de sodium en solution, c'est la zéolite qui est incorporée à la pâte en premier lieu. On mélange ensuite la pâte tout en ajustant le pH du mélange au niveau désiré. L'ajustement du pH se fait en incorporant goutte à goutte une solution diluée de NaOH ou de H₂SO₄ selon le pH que l'on veut atteindre. Le mélange et l'ajustement du pH s'effectue le plus rapidement possible. Le sac de pâte est scellé et introduit dans un bain thermostaté pour la période de temps requise.

À la fin du prétraitement, la pâte est diluée à une consistance de 1% pour le premier lavage. Le mélange est ensuite filtré à une consistance d'environ 20%, redilué pour un deuxième lavage puis filtré à nouveau. La filtration s'effectue dans un buchnër, sur un filtre Watman 202. La pâte filtrée est pressée à une consistance d'environ 35% afin de

simuler les conditions qui prévalent en usine. Cette étape de pressage permet l'extraction des ions métalliques séquestrés.

4.1.1 Détermination du contenu en ions métalliques

On introduit environ 3 g sec de pâte dans un creuset de porcelaine prépesé que l'on introduit dans un four à 105 °C pour une période de 12 heures. Les creusets sortant du four sont pesés afin de déterminer la quantité exacte de pâte qui sera calcinée.

La calcination des échantillons s'effectue suivant la norme standard TAPPI T266. On procède à une digestion acide des cendres avec de l'acide chlorhydrique à 37%. La dilution des cendres s'effectue en ajoutant une partie d'eau suivi d'une partie d'acide chlorhydrique en répétant les ajouts d'eau et d'acide jusqu'à l'obtention d'environ 20 mL de solution. La solution obtenue est chauffée pour une période de 10 à 15 minutes. On laisse ensuite reposée la solution jusqu'à température ambiante. On procède enfin aux différentes dilution en vue de l'analyse quantitative des ions métalliques.

L'analyse de la concentration en ions métalliques de nos échantillons prétraités a été effectuée par spectroscopie d'absorption atomique. Les métaux ayant fait l'objet de la détermination sont le cuivre, le fer et le manganèse. L'appareil utilisé était un spectrophotomètre d'absorption atomique de marque « Perkin Elmer », modèle 1100B.

4.1.2 Produits utilisés

Quatre différents acides organiques provenant de la compagnie Sigma-Aldrich ont été utilisés dans le cadre de cette étude :

- (a) l'acide citrique,
- (b) l'acide puromellitique,
- (c) l'acide gluconique,
- (d) l'acide 2R,3t,4t,5c-tétrahydrofuranetétracarboxylique

Tous ces acides ont été transformés sous forme de sel de sodium avant leur utilisation comme agent de prétraitement. En ce qui concerne les solutions de sels organiques de

sodium, elles sont préparées en ajoutant 3 g de l'acide organique étudié dans un ballon de 100 mL. On ajoute ensuite environ 50 mL d'eau, puis le pH de la solution est ajusté à 10.5 avec une solution de NaOH. On complète ensuite le volume en ajoutant de l'eau.

4.1.3 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Nous avons procédé à l'analyse par spectroscopie infrarouge de :

- 1) Solution de Na-Citrate;
- 2) Solution après chélation avec le Na-Citrate
- 3) Solution après chélation avec le Na-cit.zéo.

La réaction de chélation a été effectuée à pH de 5.5 en agitant la solution de façon continue pour une période de 60 minutes à une température de 70°C.

La concentration en citrate de sodium pour toutes ces expériences était de 10% p/p, la concentration en zéolite lorsque utilisé était également de 10%. La concentration en manganèse était de 700 ppm., il a été ajouté à nos essais à partir d'une solution standard. La concentration mère de manganèse était de 1000 ppm dans une solution de HNO₃ à 4%.

Les spectres FTIR des échantillons ont été mesurés avec un spectromètre infrarouge de type Perkin-Elmer 2000. Les spectres, en unité de transmittance, ont été enregistrés de 1000 à 2000 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹.

4.2 BLANCHIMENT AU PEROXYDE

La pâte prétraitée est essorée à une consistance d'environ 20 % puis pressée jusqu'à une consistance d'environ 35% et déchiquetée. La pâte est ensuite peluchée afin d'obtenir un blanchiment le plus homogène possible.

Pour la plupart des essais de blanchiment, on prélève 10 grammes sec que l'on introduit dans un sac de polyéthylène prêts à recevoir la liqueur de blanchiment.

Pour la préparation de la liqueur de blanchiment, les produits chimiques sont ajoutés à la moitié de la quantité d'eau requise pour atteindre la consistance désirée. L'ordre d'ajout des produits est très important et est le suivant :

- 1) agent séquestrant,
- 2) silicate de sodium,
- 3) sulfate de magnésium,
- 4) soude caustique et
- 5) peroxyde.

La liqueur de blanchiment est immédiatement ajoutée à la pâte. La quantité d'eau résiduelle est utilisée pour le rinçage du contenant ayant reçu la première partie de la liqueur et on l'ajoute à la pâte.

La pâte et la liqueur sont mélangée à la main pendant une période de 5 minutes. Après trois minutes de mélange, la pâte est pressée à la main afin de pouvoir mesurer le pH initial de blanchiment. Le sac est scellé et introduit dans un bain thermostaté pour une période de 120 minutes. À la fin du blanchiment, la pâte est pressée à la main pour récupérer la liqueur résiduelle qui sera utilisée pour la mesure du pH final et du résiduel de peroxyde.

Afin de détruire le peroxyde résiduel et de neutraliser, la pâte est diluée à 1% et son pH est abaissé à 5.5 ± 0.1 à l'aide d'une solution de métabisulfite de sodium. La pâte neutralisée est filtrée avant de subir un lavage à 1% de consistance et filtrée à nouveau. La pâte ainsi épaissie à une consistance d'environ 20% est réfrigérée pour fin d'analyses.

4.2.1 Analyse du peroxyde résiduel

On prélève un échantillon de 10 mL de liqueur résiduelle que l'on titre à l'aide d'une solution de thiosulfate selon la norme CPPA J.16 pour mesurer le peroxyde résiduel.

4.3 ZÉOLITES

La zéolite utilisée pour l'expérimentation est une Na-zéolite commerciale de type A VALFOR® 100 fabriquée par PQ corporation. Les propriétés physiques de cette zéolite sont présentées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Propriétés de la Na-Zéolite de type A

Forme	Poudre
Couleur	Blanche
Structure cristalline	Cubique
Densité	0.40 – 0.48 g/cm ³
Grosueur moyenne des particules	3 – 6 microns
pH pour 1% de dispersion	10 - 11
Diamètre nominal des pores	4.2 Å
Capacité d'échange d'ions	5.6 méq/g zéolite hydraté

4.4 MÉTHODE D'IMPRÉGNATION DU PHOSPHONATE SUR LE ZÉOLITE

Les quantités requises de zéolite et de phosphonate sont pesées précisément puis mélangées. Le mélange s'effectue à l'aide d'un creuset et d'un mortier. Les deux produits sont mélangés jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène qui est ensuite entreposée dans un dessicateur jusqu'à son utilisation.

4.5 DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET MÉCANIQUES

Les propriétés mécaniques ont été déterminées sur des feuilles de papier fabriquées conformément à la méthode d'essai normalisée C.5 de la section technique de l'Association canadienne des pâtes et papiers (ACPP).

Les mesures de blancheur, de coordonnées de couleur L*, a*, b* et d'opacité ont été effectuées selon les méthodes d'essais normalisées E.1, E.5 et E.2 de l'ACPP.

4.6 RÉTENTION DES FINES

La rétention dynamique a été déterminée, elle est une mesure du degré de rétention colloïdale entre les fibres et les fines dans le système, indépendamment de la formation du gâteau [35]. La rétention des fines a été déterminée par un lavage à 0.1% de consistance de 500 mL d'une pâte écrue et d'une pâte blanchie à travers un filtre standard de 76 microns (200 mesh) avec l'utilisation d'une jarre à drainage dynamique (DDJ). Une agitation à une vitesse constante de 750 rpm a été utilisée lors de l'expérimentation. La vitesse d'agitation a été choisie comme approximation pour simuler la force mécanique appliquée sur une machine à papier. Un agent de rétention cationique (à base de polyamide) a été utilisé dans chacun des cas. La concentration en polyamide utilisée était de 0.2% p/p.

Le pourcentage de fines retenues après une première passe a été calculé selon l'expression suivante :

$$\% \text{ Fines} = \frac{(\text{Solides totaux} - \text{Poids de longues fibres})}{\text{Solides totaux}} \times 100$$

La rétention a été calculée selon l'expression suivante [35] :

$$\text{Solides totaux (T}_s\text{)} = \frac{\text{Grammes échantillons} \times \% \text{ solides}}{100}$$

$$\text{Fines totales (T}_f\text{)} = T_s \times \frac{(\% \text{ Fraction fines})}{100}$$

Fines libres dans la phase liquide (F_l) =

$$\text{Grammes fines dans l'aliquot} \times \frac{\text{Poids de l'échantillon de départ}}{\text{Poids de l'aliquot}}$$

$$\% \text{ Rétention des fines} = 100 - \frac{F_l}{T_f} (100)$$

4.7 CHARGE DE L'EFFLUENT DE BLANCHIMENT

La demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée pour évaluer la charge de l'effluent. Une digestion standard par un réactif de bichromate a été utilisée et la mesure du changement de couleur a été enregistrée en mg/L de DCO en utilisant la réflexion spectrophotométrique.

4.8 PLAN STATISTIQUE

L'utilisation d'un design expérimental est un outil indispensable pour connaître le comportement de chaque paramètre pour une gamme de conditions tout en réduisant le nombre d'expérimentations. Le design utilise des équations mathématiques afin de faire la relation entre chaque paramètre.

Plusieurs types de design peuvent être utilisés selon l'application et les résultats recherchés. Un design composite centré (Box-Behnken) a été utilisé pour nos études de remplacement du silicate (figure 4.1). Les variables dépendantes pour tous les design sont la concentration de peroxyde, la concentration de soude et la concentration Phos-Zéo. La corrélation entre la valeur codée et la valeur réelle est indiquée dans le tableau 3.2.

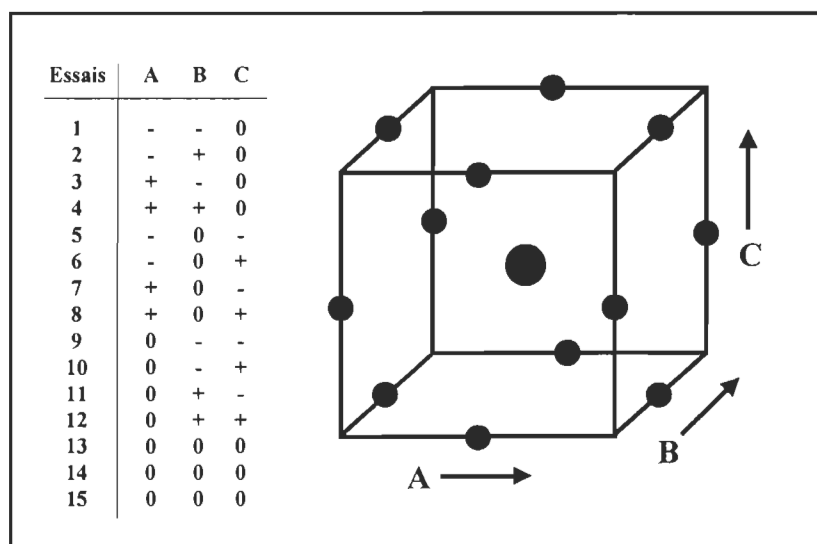


FIGURE 4.1 Planification statistique des essais (Design Box-Behnken)

TABLEAU 4.2 Conditions de remplacement du silicate

Valeurs codées	Peroxyde (%)	Soude (%)	Phos-Zéo. (%)
-1	1	0,5	2
0	2	1,25	3
+1	3	2,0	4

CHAPITRE 5

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La décomposition du peroxyde d'hydrogène est une des causes majeures de la perte d'efficacité de blanchiment pour les pâtes à haut rendement (mécaniques et thermomécaniques), sa stabilisation par prétraitement de la pâte est donc une nécessité. Du point de vue environnemental, la pâte mécanique, qui est traitée avec des agents de blanchiments en milieu alcalin augmente la charge des effluents principalement dû aux hémicelluloses qui sont plus facilement dissoutes. Les résultats présentés dans les prochaines sections touchent plus particulièrement au prétraitement de la pâte et à la stabilisation du peroxyde d'hydrogène avec des zéolites. Certains aspects environnementaux tel que les solides totaux dissous (TDS) et la demande chimique en oxygène seront abordés.

5.1 PRÉTRAITEMENT DE LA PÂTE

Le DTPA est un séquestrant d'ions métalliques efficace en milieu légèrement acide mais son efficacité diminue avec l'augmentation de l'alcalinité [36]. De plus, l'utilisation du DTPA et d'autres agents de chélation doivent être restreints due à leur impact environnemental. Une combinaison d'acide organique et d'un aluminosilicate de sodium poreux, commercialement connu sous l'appellation zéolite A de sodium, représente une alternative intéressante. Il a été rapporté que le prétraitement de la pâte avec une combinaison de zéolite A et d'acides organiques comme l'acide citrique ou gluconique a un effet de stabilisation positif sur le blanchiment au peroxyde [5]. Les effets positifs des zéolites dans les procédés de fabrication du papier comme l'augmentation de la rétention des fines et l'amélioration de l'opacité sans aucun effet négatif sur les propriétés du papier [37], ne peuvent être que des atouts à l'utilisation des zéolites comme produits de blanchiment.

Le sel d'acide polyamino phosphonique, notamment le DTPMPA, est l'un des meilleurs stabilisants pour le peroxyde et il est aussi un substitut à une solution alcaline de silicate

dans le blanchiment au peroxyde [38]. Pendant que certains acides organiques sont d'efficaces stabilisants, la zéolite peut être utilisée comme support à ces stabilisants. Aussi, grâce à sa grande capacité d'adsorption, la zéolite peut jouer également un rôle important dans le contrôle des TDS dans la liqueur après blanchiment.

L'objectif spécifique de la première partie de ce chapitre est de déterminer la composition optimale du système zéolite-acides organiques lors des étapes de prétraitement et de blanchiment afin d'obtenir une pâte d'une blancheur équivalente à un système conventionnel utilisant du DTPA et du silicate de sodium.

Les acides organiques utilisés dans cette étude sont : l'acide citrique, l'acide gluconique, le THF et l'acide puromellitique. Les systèmes ou les zéolites qui sont utilisées comme support pour le prétraitement dans cette étude sont le Na-citrique Zéolite et le Na-puromellitique Zéolite. L'acide polyamine phosphonique supportée par notre zéolite (Phos Zéolite) a été utilisé comme stabilisant.

Un simple lavage de la pâte produit une diminution du contenu en ions manganèse (101 ppm à 78 ppm) et en ions ferreux (110 ppm à 68 ppm). Par contre, la variation du contenu en ions cuivre est négligeable. Il est donc primordial que les agents de chélation, pour être efficace, devront réduire significativement le contenu en métaux comparativement à simple lavage. Dans cette série d'essais, l'efficacité du prétraitement a été évaluée en quantifiant la diminution du contenu en métaux après prétraitement et lavage. Même si le contenu en ions a été déterminé pour les ions suivants : fer, manganèse et cuivre, il en ressort que le manganèse est l'espèce dominante suivi du fer. La figure 5.1 montre les résultats pour la séquestration du manganèse avec la zéolite et le Na-citrate seul, le Na-citrate supportés par zéolite, comme agents de prétraitement en fonction de leur concentration. Les conditions de prétraitement ont initialement été tenues constantes à 60°C et 15 minutes à un pH de 7. Lors des expériences avec la zéolite comme support, la concentration en zéolite a été maintenue constante à 1% pendant que la concentration en Na-citrate a variée. Comme

nous pouvons le constater, le taux de séquestration chélation du manganèse s'améliore passablement jusqu'à 1% p/p pour tous les scénarios.

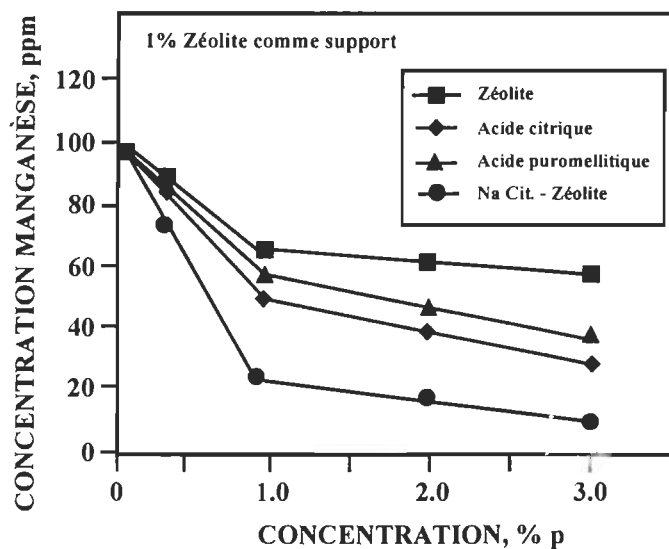


Figure 5.1 : Séquestration des ions manganèse avec divers agents

L'augmentation de la concentration des séquestrants ne possède qu'un effet marginal sur le profil des métaux. L'acide citrique et l'acide puromellitique utilisés seul possède une bonne efficacité de séquestration des ions manganèse. La zéolite seule s'avère l'agent le moins efficace tandis que l'acide citrique avec la zéolite comme support est le système le plus efficace. Comme nous pouvons le constater, l'utilisation de la zéolite comme support à l'acide citrique apporte donc à la séquestration un effet synergétique.

Deux hypothèses peuvent être émises pour nous permettre d'expliquer la séquestration des ions métalliques par un système avec zéolite/acide organique. En premier lieu, la zéolite par son action diminue la dureté de l'eau et permet ainsi aux acides organiques d'être plus efficace pour la séquestration des ions métalliques de transition. La seconde hypothèse fait appel au concept d'échange d'ions; lorsque l'acide organique a séquestré des ions de la pâte, une réaction d'échange d'ions s'ensuit avec la zéolite ce qui régénère les sites de séquestration sur l'acide organique.

La figure 5.2 basé sur les travaux de Axegard [39] montre le mécanisme de séquestration d'ions métalliques par un système acide organique/zéolite.

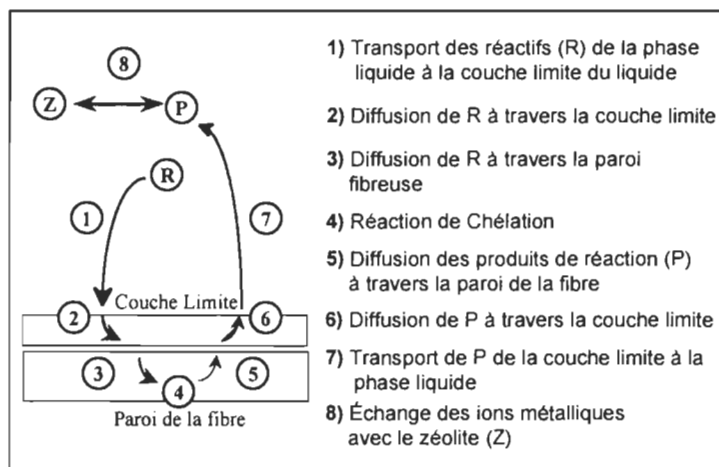
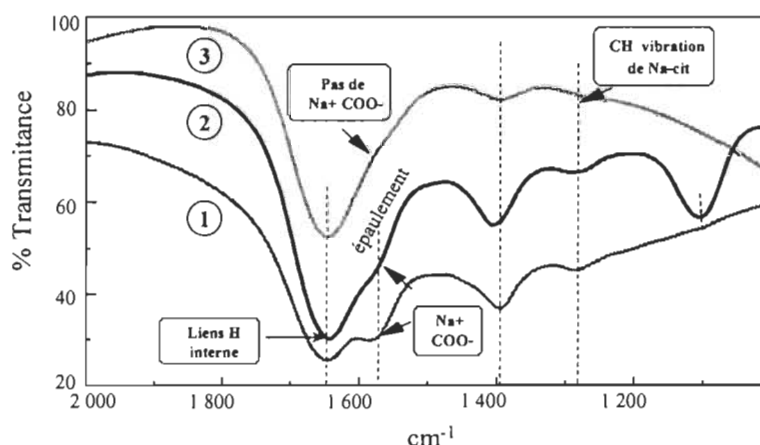


Figure 5.2 : Mécanisme de séquestration acide organique/zéolite [39]

Pour tenter de vérifier ce mécanisme, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge (FTIR). Les bandes d'absorption des groupements (COO^-) pour le citrate de sodium sont situées à 1603 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} et 1583 cm^{-1} [40]. Pour l'acide citrique, la bande d'absorption se situe à 1659 cm^{-1} et représente le lien hydrogène interne. En cas de pontage, les vibrations ($\text{C}=\text{O}$) sont décalées vers des fréquences plus élevées, selon l'ordre suivant : ion libre < BA (II) < Sr (II) < Ca (II) < Cu (II) < Mn (II). L'effet de séquestration des métaux est perceptible au niveau de la vibration $\text{C}=\text{O}$ situé à 1585 cm^{-1} , le pontage séquestrant/métaux déplace la vibration et par conséquent réduit l'absorbance (figure 5.3).



1) Na-Citrate; 2) Séquestration Na-Citrate; 3) Séquestration Na-Citrate/Zéolite

Figure 5.3 : Spectre FTIR pour la séquestration du manganèse

La séquestration des ions manganèse a été effectuée à partir d'une solution de Na-citrate dont 700 ppm de manganèse ont été ajoutés. Nous pouvons constater sur le spectre infrarouge, la disparition de la bande d'absorption (-COO^-) située à $1580\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$ ce qui confirme que les ions métalliques sont véritablement séquestrés par les agents étudiés. On remarque l'absence de bande pour cet agent séquestrant Na-citrate/Zéolite.

La figure 5.4 illustre les effets de différents agents de prétraitement sur la pâte thermomécanique. L'efficacité des agents a été déterminée en fonction de leur pouvoir de séquestration des ions manganèse, fer et cuivre. Les conditions étudiées sont : température de prétraitement de 60°C , temps de 15 minutes à un pH de 7.0, une concentration de 2% d'acide organique, 1% de zéolite et 0.5% de DTPA.

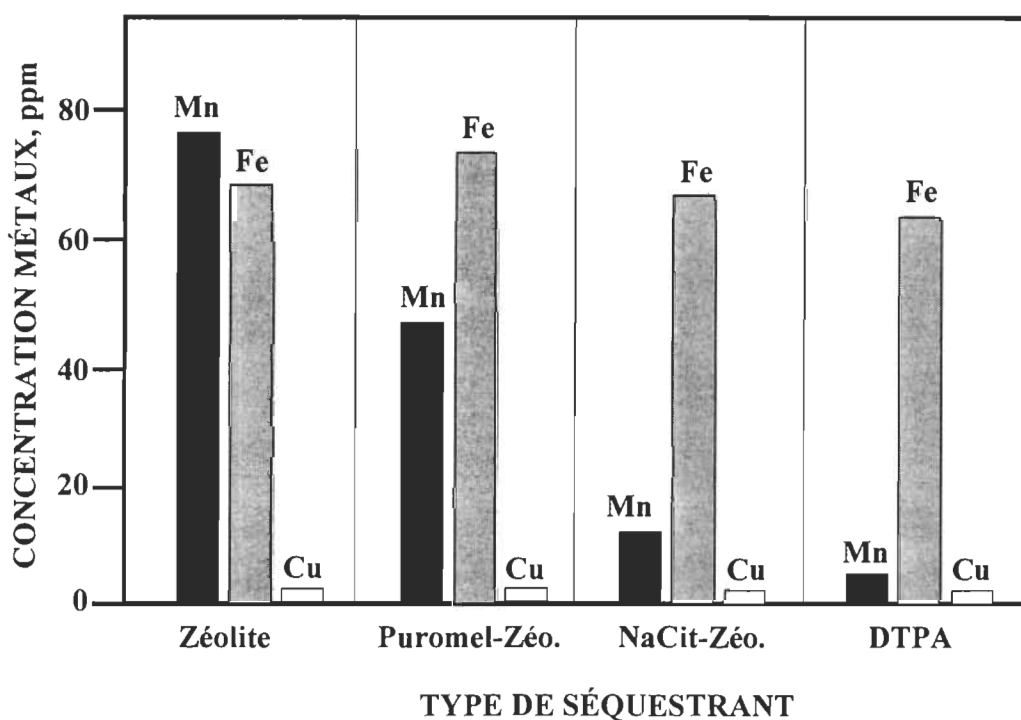


Figure 5.4 : Séquestration des ions manganèse, fer et cuivre.

La figure 5.5 montre l'efficacité de séquestration du manganèse par plusieurs agents, la zéolite seule et le système acide puromellitique/zéolite sont les moins efficaces. Le meilleur système s'avère être le système Na-cit./Zéolite. Sa performance de séquestration est comparable à celle du DTPA conventionnel.

Suite à nos résultats, les conditions de prétraitement du système Na-cit./Zéolite ont été optimisé à l'aide d'un plan d'expérience. Le tableau 5.1 montre les paramètres expérimentaux pour le plan d'expérience factoriel à 3 facteurs qui nous a permis de déterminer l'effet de la température, du temps et du pH lors du prétraitement avec 2% de Na-citrate dont le support est 1% Zéolite-A.

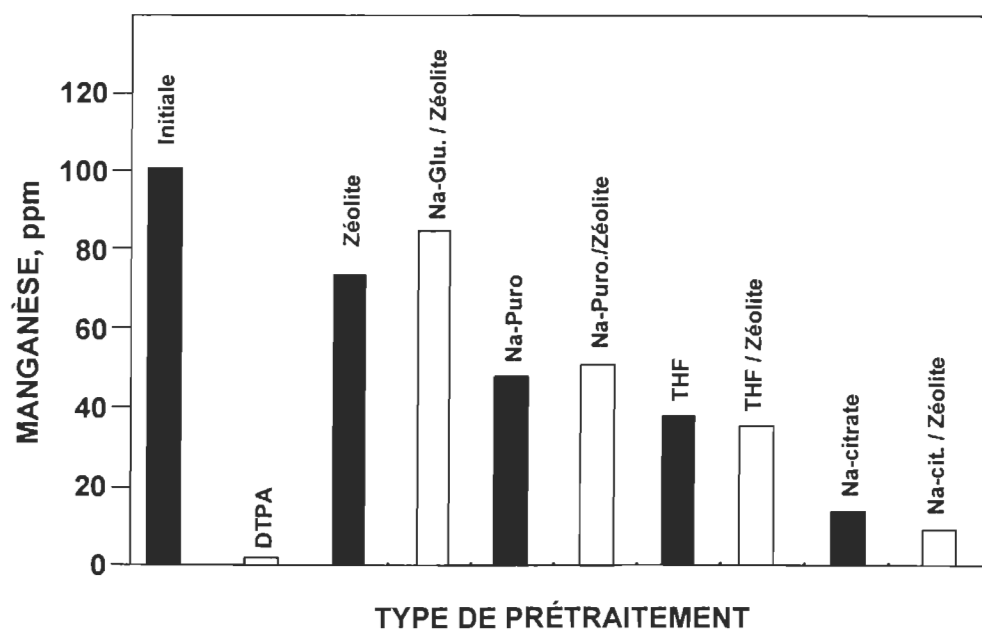


Figure 5.5 : Type de prétraitement

Tableau 5.1 : Paramètres du plan factoriel pour un prétraitement avec Na-cit./Zéolite

Facteurs	-1	+1
Température, °C	50	70
Temps, minutes	30	60
pH	5.5	8.5

Pour chaque série d'expériences, le contenu en Cu, Fe et Mn a été mesuré après chaque prétraitement. Une analyse statistique des résultats expérimentaux, nous montre que le test F est très faible pour tous les paramètres étudiés dans le cas du Cu et du Fe. Ceci

nous confirme que les variables dépendantes dans l'intervalle étudié (T° , Temps, pH) n'ont pas eu d'effets significatifs sur les concentrations des deux ions. Cela est dû au fait que le contenu initial en Cu était très faible et que le contenu en Fe de la pâte n'a pas changé de façon significatif. Par conséquent, on considère qu'aucun des paramètres choisis dans notre plan d'expérimentation sélectionnée n'influence le contenu en Cu et Fe de la pâte.

Par contre, certaines des variables indépendantes choisies ont eu un effet statistiquement significatif sur la concentration en manganèse. Pour la séquestration du manganèse, les valeurs du test-F étaient pour le pH de 23.6, pour la température de prétraitement de 3.5 et pour le temps de rétention la valeur était inférieure à 1. Ces valeurs obtenus, nous indiquent, que pour une pâte dont les ions manganèse seront séquestrés avec le système Na-cit./Zéolite, le paramètre le plus important est le pH.

La température possède une influence statistiquement significative sur la performance du système Na-cit./Zéolite. Une équation de régression a été obtenue pour calculer la concentration en Mn avec comme variables indépendantes le pH et la température. Le coefficient de corrélation (R^2) pour cette équation était plus grand que 0.8. L'équation a été établie en utilisant les valeurs codées du tableau 5.1.

$$\text{Mn (ppm)} = 20.9 + 13.1 * (\text{pH}) - 2.88 * (T) - 2.02 * (\text{pH} * T)$$

où T est la température.

Si on interprète cette équation de régression, nous pouvons constater que le pH et la température ne sont pas une fonction linéaire de la concentration en manganèse à séquestrer. Pour vérifier si au départ les intervalles de temps de prétraitement (30-60 minutes) ont été bien choisis, nous avons repris quelques essais de prétraitement à des temps inférieur à 30 minutes à des températures de 40°C, 60°C et 70°C. La figure 5.6 illustre l'effet du temps sur la séquestration.

Suite à nos résultats expérimentaux (conventionnels et plan d'expérience), nous avons constaté que les meilleures conditions et composition pour le prétraitement sont une concentration de 2% de Na-citrate supporté par 1% de Na-zéolite A et une température de 70°C pour 30 minutes en condition faiblement acide (pH de 5.5).

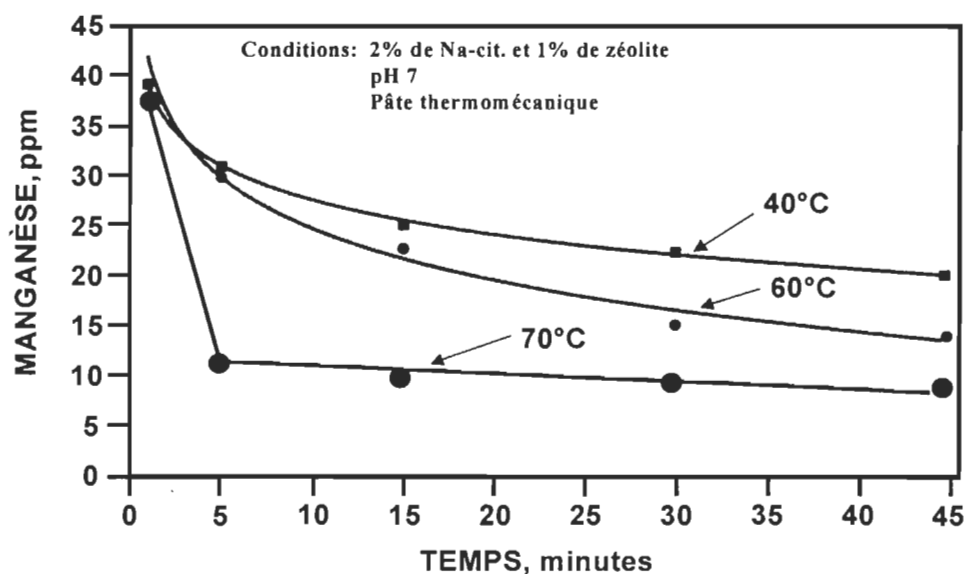


Figure 5.6 : Effet du temps de prétraitement

Afin de comparer nos résultats de séquestration de notre système (Na-cit./Zéolite) avec le DTPA communément employé en industrie, nous avons repris des essais à une température de 60°C pour se comparer au milieu industriel.. Le tableau 5.2 montre les résultats de séquestration du système Na-cit./Zéolite et d'un dosage optimum de DTPA (0.5%) sur une pâte thermomécanique.

Tableau 5.2 : Séquestration des ions par les systèmes DTPA et Na-cit./Zéolite

PRÉTRAITEMENT	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)
Sans prétraitement	101 ± 5.6	2.5 ± 0.64	110 ± 7.3
DTPA ¹	2.1 ± 0.9	1.4 ± 0.1	52 ± 3.5
Na-cit./Zéolite ²	13 ± 1.7	1.9 ± 0.05	56 ± 2.9

1) 0.4% DTPA (40% actif); 60°C, 30 minutes~ pH 7

2) 2 % Na-citrate supporté par 1% Zéolite A : 60 °C; 30 minutes; pH 7

De ces résultats, on peut conclure que le système Na-cit./Zéolite est une alternative viable au DTPA pour le prétraitement de la pâte thermomécanique. La charge optimale de Na-cit.Zéo est quelque peu élevée (2% Na-cit et 1% de zéolite A) dans la série d'essais comparativement aux résultats de la littérature [3]. Cela peut être dû au fait que les expériences ont été effectuées sur une pâte différente avec un taux de fer beaucoup plus élevé.

5.1.1 Séquestration-blanchiment conventionnel au peroxyde

En plus de l'analyse des métaux, des expériences de blanchiment ont été effectuées avec des pâtes prétraitées avec différents types de séquestrants afin de comparer leur performance lors d'un blanchiment conventionnel utilisant le silicate comme stabilisant. Les résultats sont montrés à la figure 5.7, le niveau de blancheur le plus élevé pour un prétraitement alternatif a été obtenue avec le système Na-cit./Zéolite. Comme nous pouvons le constater, la blancheur ISO de la pâte prétraitée avec ce système est comparable à celle obtenue avec un prétraitement conventionnel au DTPA.

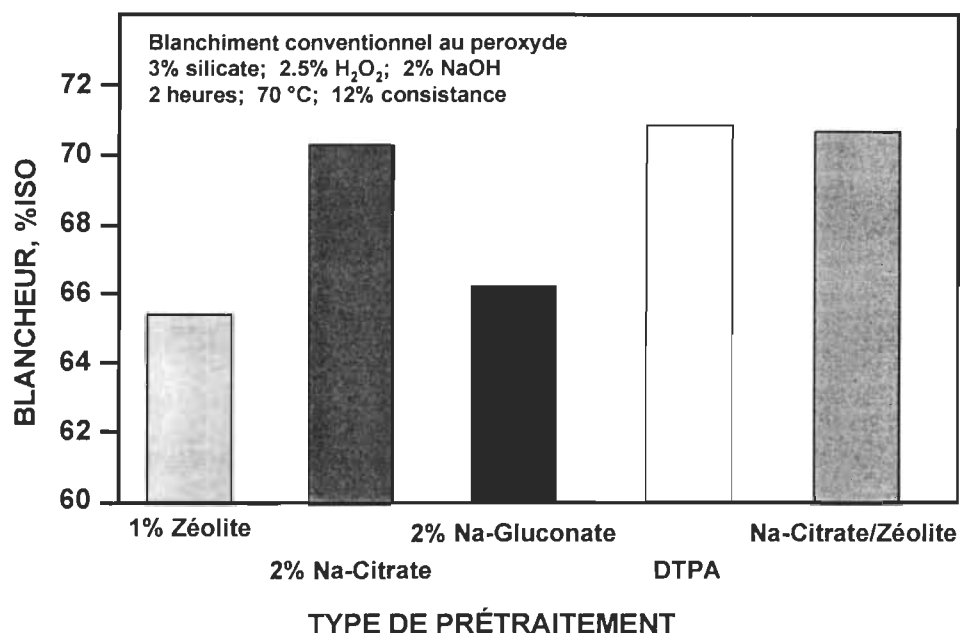


Figure 5.7 : Blanchiment au peroxyde suite à divers prétraitement

5.2 BLANCHIMENT

Notre second objectif dans notre étude concernant l'utilisation de la zéolite est d'augmenter l'efficacité du peroxyde à blanchir un pâte thermomécanique. Les sous-objectifs étant :

- 1) Stabiliser le peroxyde;
- 2) Augmenter le peroxyde résiduel
- 3) Augmenter le niveau de blancheur
- 4) Diminution des coûts de production de la pâte blanchie

Le silicate de sodium est un stabilisant efficace du peroxyde d'hydrogène dans le blanchiment des pâtes de raffineur. Plus récemment, l'utilisation du DTPMPA a été suggéré pour remplacer l'utilisation du silicate afin de minimiser ou d'empêcher les dépôts causés par le silicate [36].

5.2.1 Acide polyaminophosphonique supporté par une zéolite

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé l'acide polyaminophosphonique supporté par une zéolite (Phos./Zéolite) comme agent stabilisant du peroxyde. La pâte thermomécanique a été prétraitée avec le système acide citrique supporté par la zéolite A (Na-cit./Zéolite) ou avec le DTPA.

L'effet de stabilisation dépend de la concentration du Phos./Zéolite, du pourcentage de l'acide phosphonique supporté par la zéolite et du ratio $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$. L'acide phosphonique utilisé lors de notre expérimentation est le DTPMPA. La figure 5.8 montre l'effet de la concentration de notre complexe Phos./Zéolite et de la concentration en acide polyaminophosphonique (DTPMPA) adsorbée sur le gain de blancheur. On constate que nous atteignons le maximum de gain de blancheur lorsque la charge du complexe (Phos./Zéolite) est de 3%, quelque soit le pourcentage de DTPMPA fixé dans la zéolite.

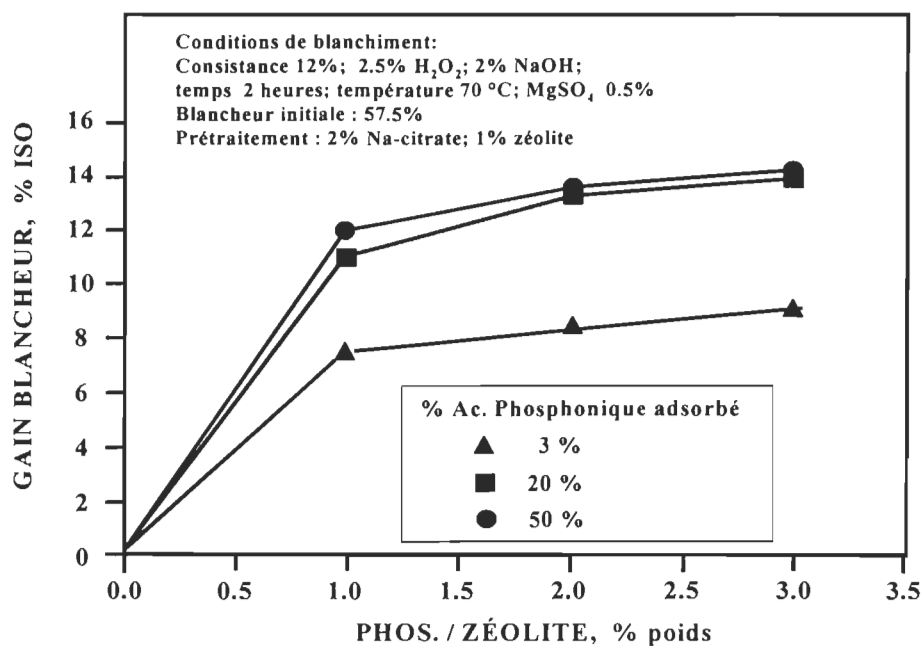


Figure 5.8 : Effet de la concentration du complexe Phos./Zéolite

La figure 5.9 montre d'une autre façon l'effet sur la blancheur de la pâte qu'apporte une augmentant la quantité d'acide phosphonique adsorbée (DTPMPA) de 3% p/p à 20% p/p sur notre support. Par contre, lorsque l'on augmente de 20 à 50%, cette charge additionnelle n'a aucune influence sur le niveau de blancheur.

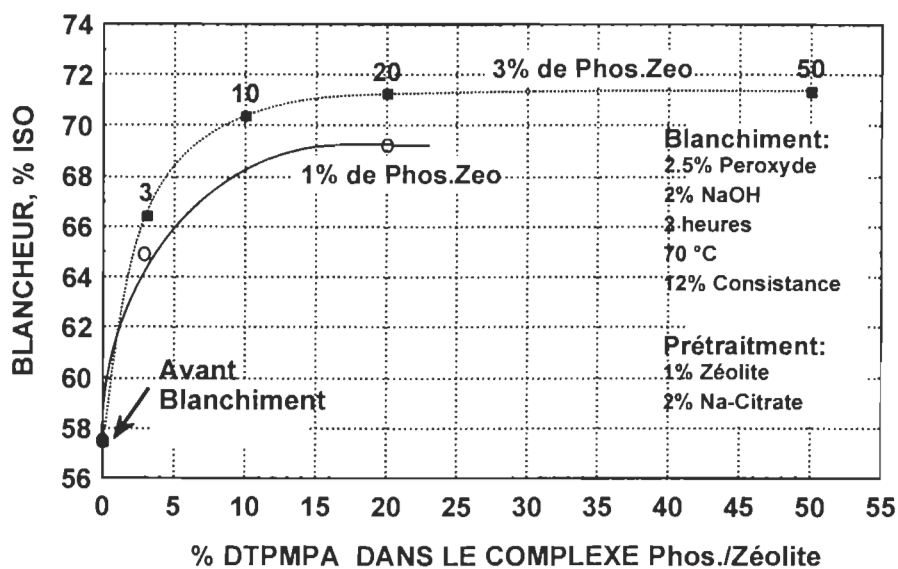


Figure 5.9 : Effet de la concentration d'acide phosphonique

Il nous est donc permis de conclure, qu'un dosage d'acide phosphonique adsorbé de 20% p/p sur le support de zéolite s'avère efficace. Un effet similaire a aussi été observé pour la quantité de peroxyde résiduel après blanchiment (figure 5.10)

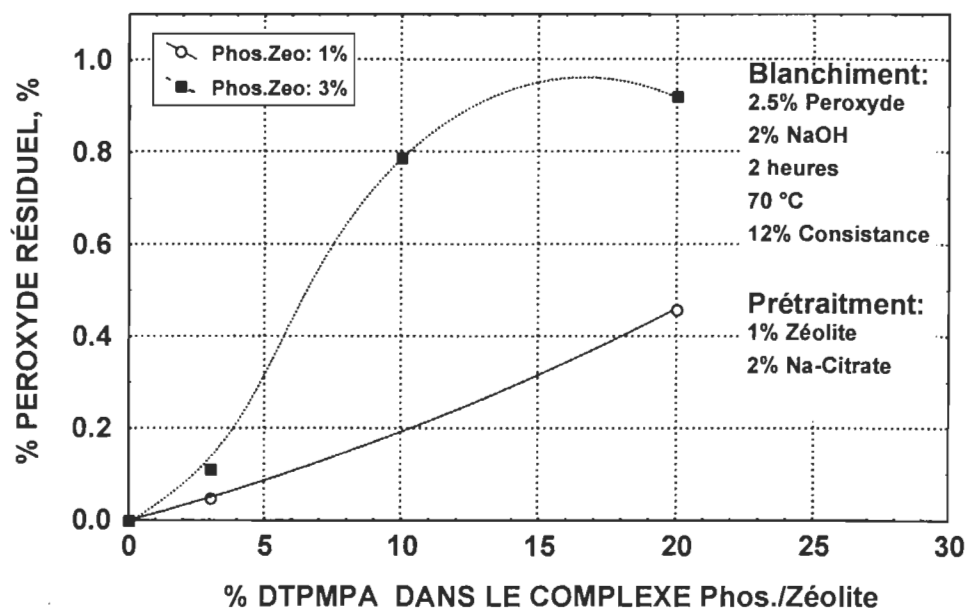


Figure 5.10 : Effet du complexe Phos./Zéolite sur le peroxyde résiduel

En augmentant la charge d'acide adsorbée sur le complexe de 3% à 20%, nous pouvons constater également une forte augmentation de notre peroxyde résiduel dans notre liqueur de blanchiment. Cette augmentation est attribuable au pouvoir séquestrant de notre complexe.

L'effet de l'alcalinité sur la stabilisation du peroxyde (figure 5.11) avec le complexe Phos./Zéolite a été étudié en faisant varier le ratio $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$. Les résultats obtenus montrent que le gain de blancheur est maximum pour un ratio minimale $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0.6, ce qui correspond à une charge de NaOH de 1.5%

Il est évident que l'optimisation des trois paramètres de concentration des produits chimiques impliqués dans le blanchiment, le peroxyde, le NaOH et le stabilisant Phos./Zéo, sont nécessaires si l'on désire comparer techniquement et économiquement notre stabilisant au système conventionnel Na-silicate.

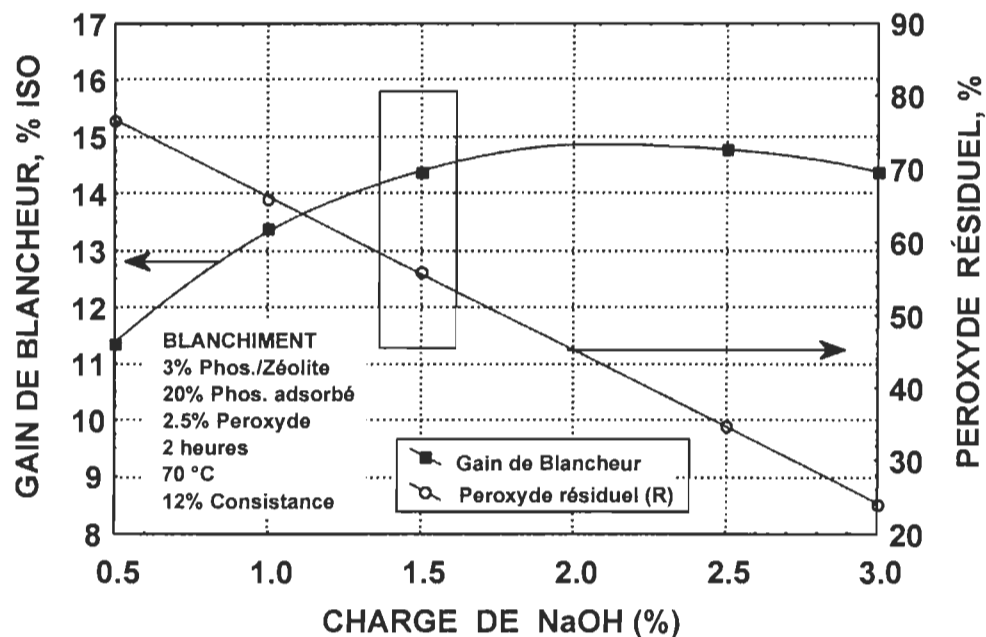


Figure 5.11 : Effet de l'alcalinité

Le tableau 5.3 montre les paramètres qui ont été utilisés pour effectuer l'optimisation du système stabilisant.

Tableau 5.3. Paramètres du plan d'expérience de type Box Benkhen

Facteurs	-1	0	+1	Écart
H ₂ O ₂ , % p/p	1	2	3	1
NaOH, % p/p	0.5	1.25	2	0.75
Phos.Zeo, % p/p	1	2.5	4	1.5

* La pâte avait été prétraitée avec le système Na-cit.Zéo (2% Na-cit, 1% Zéolite, pH de 5.5, temps de 30 minutes, température 55°C).

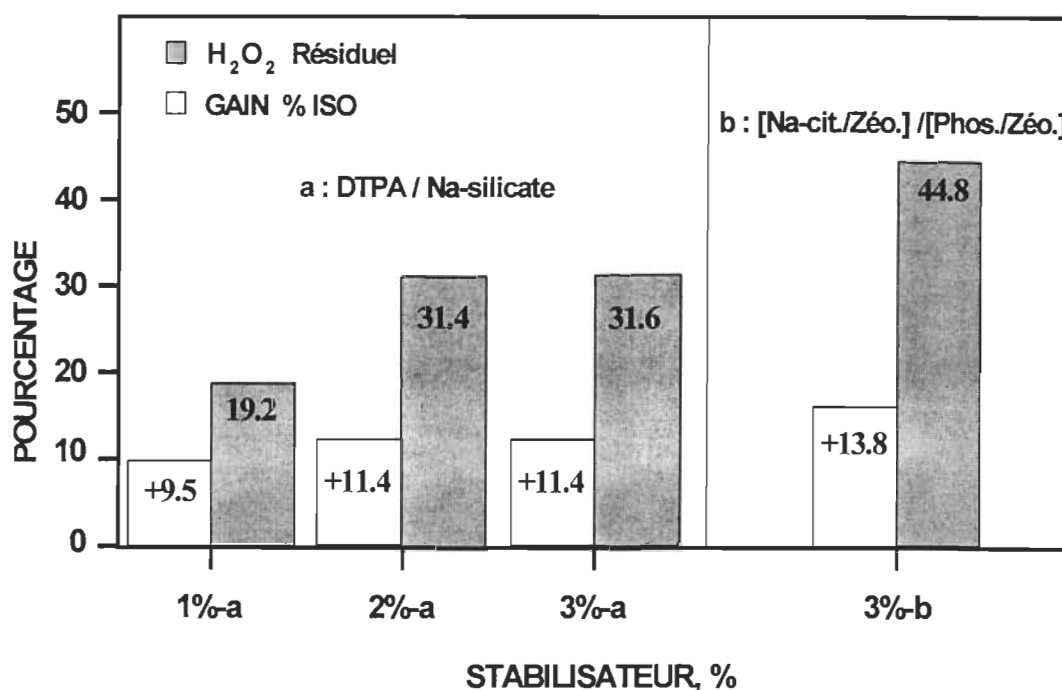
Les résultats de l'analyse de régression et de l'analyse de variance du plan d'expérience incluant trois variables indépendantes et trois variables dépendantes sont présentés au tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Coefficients de régression et paramètres statistiques du modèle

Effets	% ISO	b*	H ₂ O ₂ Résiduel %
Constante de régression	68.1	12.3	1.61
Effets Linéaire			
H ₂ O ₂ , % p/p	1.94	-0.42	0.71
Phos./Zéo., % p/p	0.48	-0.2	NS
NaOH, % p/p	1.32	NS	-0.27
Effets d'interactions			
H ₂ O ₂ *Phos./Zéo	0.96	0.37	NS
H ₂ O ₂ * NaOH	NS	-0.61	NS
NaOH* Phos./Zéo.	NS	NS	NS
R ²	0.90	0.75	0.86
F-ratio	23	31	36

L'optimisation des variables indépendantes révèle que la stabilisation la plus efficace peut être obtenue en ajoutant 3% p/p de Phos./Zéolite comme stabilisant dans des conditions de blanchiment de 70°C pour une période de 2 heures. Ce stabilisant contient 20% d'acide polyaminophosphonique. La quantité optimisée de peroxyde était de 2.5% p/p et le ratio par poids de NaOH/H₂O₂, de 0.6.

Une comparaison entre la stabilisation avec le système Phos./Zéolite et un système conventionnel tel le Na-silicate a été effectuée pour le blanchiment d'une pâte thermomécanique en laboratoire. La figure 5.12 présente les résultats obtenus. On constate que notre système de remplacement (Séquestration Na-cit./Zéo. et stabilisation Phos./Zéo.) est plus efficace que les systèmes conventionnels DTPA /Silicate.



Conditions de blanchiment : Consistance : 12%; Température : 70°C; Temps : 2 heures;
NaOH : 2%; Peroxyde : 2.5%

Figure 5.12 : Remplacement du silicate et du DTPA

Le peroxyde résiduel dépend du ratio NaOH/H₂O₂ utilisé et du pourcentage de Phos./Zéo. appliqué

5.3 PROPRIÉTÉS DES PÂTES

Les propriétés optiques et mécaniques de la pâte blanchie ont été comparées pour les trois systèmes de prétraitement/stabilisants du peroxyde suivants : DTPA/Na-Silicate (contrôle), DTPA/DTPMPA et Na-Cit.Zéo/Phos.Zéo. La concentration initiale en peroxyde dans la liqueur de blanchiment a été maintenue constante pour les trois systèmes. Les conditions du blanchiment et la composition de l'agent de prétraitement ont été choisies de façon à ce que le gain de blancheur obtenu se rapproche de celui du système de contrôle DTPA/Na-silicate quand les systèmes DTPA/DTPMPA et Na-Cit.Zéo/Phos.Zéo étaient utilisés. Le tableau 5.5 présente les propriétés optiques et les conditions de blanchiment utilisées.

Tableau 5.5. Blanchiment et propriétés optiques de la PTM

Nature du Prétraitement	0.5% DTPA 60°C 30 minutes		2% Na-cit- 1%Zéo. 60°C 30 minutes
	1	2	3
Essais de blanchiment			
[Phos.Zéo], % p/p	-	-	3 **
Na-silicate, % p/p	3.0	-	-
DTPMPA, % p/p	-	0.6	-
[H₂O₂], % p/p	2.5	2.5	2.5
[NaOH], % p/p	2.0	2.0	1.5
Peroxyde résiduel, %	0.52	0.83	1.29
Blancheur, % ISO	70	70.4	71.3
b* (±0.1)	11.7	11.3	11.04
Gain*** (±0.4 % ISO)	10.8	11.2	12.7
Changement du b*	-0.1	-0.6	-0.82
Opacité (±0.1 % ISO)	89.7	89.9	90.4
Coefficient de diff. m²/kg	62.0	-	60.12

**3 % d'acide polyphosphonique adsorbé sur zéolite contient 0.6% p/p d'acide polyphosphonique sur une base de pâte sèche.

***Le gain de blancheur est la différence entre la blancheur après prétraitement et la blancheur après blanchiment.

L'efficacité de blanchiment du système utilisant l'acide polyaminophosphonique supporté par la zéolite a aussi été comparé au système utilisant l'acide polyaminophosphonique seul tel le DTPMPA comme support au blanchiment à une concentration équivalente à celle contenu dans le Phos./Zéolite à une charge de 3% p/p, du mélange à 20% DTPMPA et 80% zéolite. Le meilleur système s'est avéré être celui utilisant le Na-cit.Zéo comme prétraitement suivi du Phos./Zéolite comme stabilisant de la liqueur de blanchiment. Même si le DTPMPA sans zéolite montre un meilleur effet de stabilisant sur le Na-silicate, le complexe Phos./Zéolite a donné une blancheur plus élevée avec une consommation de peroxyde plus faible.

Il est donc évident que l'utilisation de produits chimiques supportés par zéolite requiert moins d'alcali et que la consommation de peroxyde était aussi plus faible pour un gain de blancheur équivalent ou légèrement plus élevé comparativement aux systèmes Na-silicate et DTPMPA. Une diminution du dosage d'alcali montre aussi un effet marginalement positif sur la valeur b^* indiquant que la couleur jaune dans le papier est moins prononcée pour une même blancheur.

Les résultats obtenus, nous montre une légère augmentation de l'opacité qui est attribuable à l'addition d'une faible quantité de zéolite et à la diminution de la charge d'alcali.

Les propriétés mécaniques des feuilles standards après blanchiment sont présentées dans le tableau 5.6. Les résultats obtenus, nous montrent que l'utilisation de produits chimiques supportés par zéolite comme agents de prétraitement et additifs lors du blanchiment n'ont pas d'influence négative sur les propriétés du papier.

Tableau 5.6 : Propriétés mécaniques de la PTM blanchie.

Nature du Prétraitement 30 minutes	0.5% DTPA 60°C		2% Na-cit.-1% Zéo. 60°C
Essais de blanchiment	1	2	3
Épaisseur, mm	0.163	0.161	0.168
Éclatement (± 0.09 kPa.m²/g)	2.17	2.01	1.98
Déchirure (± 0.15 mN.m²/g)	5.7	5.7	5.6
Longueur de rupture (± 0.12 km)	4.02	3.97	3.82
Énergie de rupture, (± 11 g.cm)	522	521	455
Contenu en cendres, % p/p (900°C)	2.2	1.9	3.2
*Augmentation du contenu en cendres, % p/p	0.47	-	1.9

* L'augmentation du contenu en cendres est la variation du contenu en cendre pendant le blanchiment seulement (cendres dans la pâte blanchie – cendres dans la pâte prétraitée)

Une différence est notable au niveau des valeurs des cendres. Une augmentation du contenu en cendres dans la pâte blanchie de 2.2% p/p pour le système silicate à 3.2% p/p pour le système supporter par zéolite est due à la rétention de la zéolite sur la pâte après le blanchiment. Cependant, la zéolite retenue n'a pas eu d'influence sur les propriétés mécaniques et a eu une influence positive sur la rétention des fines comme montré à la figure 5.13.

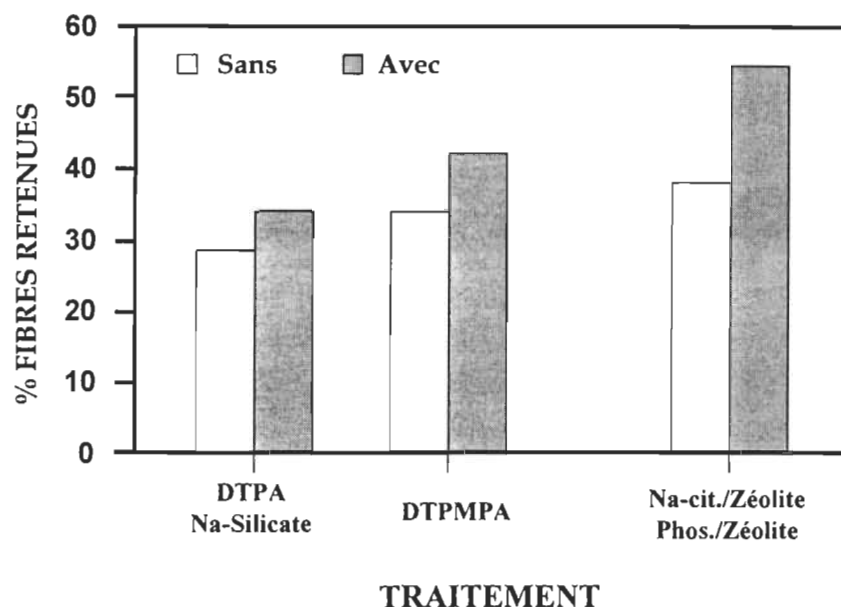


Figure 5.13: Rétention des fines pour différents systèmes avec et sans polyacrylamide.

La rétention des fines est influencée de façon importante par l'utilisation de produits chimiques à base de zéolite, le système supporté par zéolite a eu une influence positive sur ce paramètre comparativement au système conventionnel DTPA/Na-silicate.

À une vitesse de 750 rpm (méthode DDJ) la quantité de fines retenues est environ 15% plus élevée que celle de la pâte stabilisée avec le Na-silicate en l'absence d'additif de rétention. En utilisant 0.2% d'agent de rétention, la quantité de fines retenues est encore plus élevée avec le système supporté par zéolite. Cette observation est en accord avec ce qui a été rapporté par Abril et al. [36] sur l'utilisation de zéolite comme agents de rétention pour les charges et les fines de pâte sans bois.

5.4 EFFET DE LA RÉVERSION DE BLANCHEUR

Les tableaux 5.7 et 5.8 comparent les résultats pour les papiers irradiés aux UV et exposés à la chaleur, préparés avec différentes compositions chimiques de blanchiment avec et sans DTPA/Na-silicate. L'erreur standard pour la mesure de blancheur est de $\pm 0.4\%$ ISO et de ± 0.1 pour la valeur b^* . Il est évident que la pâte prétraitée au DTPA est moins résistante aux radiations UV comparativement à la pâte prétraitée au Na-Cit./Zéo. Ceci est vrai aussi bien pour la blancheur que pour l'effet de jaunissement. Il en est de même pour l'utilisation de Phos./Zéolite, utilisé comme stabilisant lors du stade de blanchiment, qui montre une meilleure résistance à la réversion de blancheur et au jaunissement comparativement au système stabilisé avec le Na-silicate.

Tableau 5.7 : Effet de l'irradiation UV et de la réversion à 105 °C pour la pâte écrue et la pâte prétraitée.

Temps d'irradiation UV (min.)	Pâte écrue		Après Prétraitement au DTPA		Après Prétraitement au Na-cit.Zéo	
	% ISO	b^*	% ISO	b^*	% ISO	b^*
0	57.5	11.7	59.2	11.4	58.6	12.7
20	54.2	13.3	54.5	14.2	55.0	14.6
40	53.0	14.1	52.8	15.1	53.4	15.5
60	52.0	14.8	51.3	16.1	52.3	16.3
120	49.9	16.7	49.2	18.0	51.0	17.6
$*\Delta R_{UV}$	-7.7	5.0	-10	6.6	-7.6	4.9
Réversion thermique à 105 °C/1 heure						
Après Rév.	57.2	11.9	58.8	12.2	58.6	12.7
$*\Delta R_{REV}$	-0.4	0.2	-0.4	0.8	0	0

$*\Delta R_{UV}$ et ΔR_{REV} correspondent aux changements de la valeur après 120 minutes d'irradiation UV et après réversion thermique à 105 °C respectivement.

Par conséquent, on peut s'attendre à ce que l'utilisation d'agent de prétraitement et de stabilisant supporté par zéolite lors du blanchiment de PTM améliore la résistance au

vieillessement du papier par la lumière; d'où une quantité plus faible d'inhibiteur UV devrait être requise pour l'application sur le papier.

Tableau 5.8 : Effet de l'irradiation UV et de la réversion   105  C pour la pâte blanchie.

Temps d'irradiation UV (min.)	Pâte Blanchie DTPA/Na-Silicate		Pâte Blanchie Na-cit.Z�o/Phos. z�o	
	% ISO	b*	% ISO	b*
0	0	0	0	0
20	-7.90	3.30	-5.90	2.50
40	-11.00	4.70	-8.60	3.80
60	-12.70	5.90	-10.60	5.00
120	-15.70	8.10	-13.30	7.00
* ΔR_{UV}	-15.70	8.10	-13.30	7.00
Réversion thermique � 105 �C/ 1heure				
* ΔR_{REV}	-0.4	0.1	-0.3	0

Après une heure d'exposition à la chaleur, nos échantillons de montre pas de réversion significative.

5.5 ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX

Les effets des produits chimiques supportés par zéolite sur la qualité de l'effluent sont montrés à la figure 5.14. Nos expériences en laboratoire, nous indiquent que la demande chimique en oxygène (DCO) de l'effluent peut être réduite d'environ 40%. La charge plus faible en alcali dans la liqueur de blanchiment utilisant le système supporté par la zéolite contribue à cette faible valeur en DCO. Cependant, cette réduction significative de la DCO, peut être également occasionnée par la présence de la zéolite qui peut, grâce à son caractère poreux adsorber des matières colloïdales.

Dans cette étude, nous avons déterminer uniquement la demande chimique en oxygène pour caractériser les effluents de blanchiment d'un système avec des zéolites. Une étude plus approfondie des paramètres environnementaux (couleur, toxicité, matières en

suspension) nous permettrait de mieux comprendre les interactions des zéolites et la matière organique contenue dans les effluents.

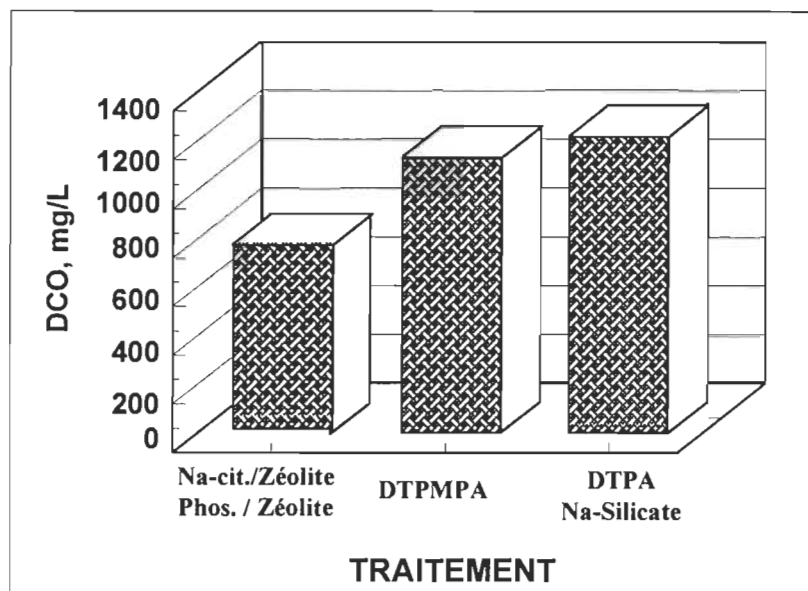


Figure 5.14. Effet du système supporté par zéolite sur la DCO de l'effluent de blanchiment.

5.6 ASPECTS ÉCONOMIQUES

D'un point de vue économique, le sel d'acide citrique supporté par Na-zéolite A, comme substituant souhaitable au DTPA, et le DTPMPA supporté par Na-zéolite A en remplacement du Na-silicate lors du blanchiment pourrait avoir un impact important sur les coûts d'opération du procédé de fabrication du papier.

5.6.1 Coût du blanchiment

Les coûts en produits chimiques pour les différents scénarios sont montrés aux tableaux 5.9, 5.10 et 5.11. Ces coûts de blanchiment ont été calculés à partir des coûts individuels des différents produits chimiques utilisés comme le montre le tableau 5.12. Ces coûts proviennent de la revue « Chemical Market Reporter » de décembre 98.

Le coût global de prétraitement et de blanchiment pour le système supporté par zéolite est significativement plus élevé que pour le système conventionnel. Cela est dû majoritairement au coût élevé de l'acide citrique en lui même. Donc, si l'on utilisait le système conventionnel de prétraitement au DTPA combiné au système de blanchiment supporté par zéolite comme le montre le tableau 5.11, le coût de ce scénario se rapprocherait de beaucoup à celui du système conventionnel DTPA/Na-silicate.

Cependant, d'autres économies peuvent être réalisées du côté du traitement des effluents et du point de vue du rendement qui devrait être augmenté dû à une meilleure rétention des fines lors du procédé de fabrication du papier en présence ou en absence d'addition d'agents de rétention.

Comme le système chimique supporté par zéolite ne subit aucun changement de phase ni aucune transformation physique dû aux changements des conditions d'opération du procédé aux étapes de blanchiment en condition alcaline et de fabrication du papier en condition neutres, nous supposons qu'il n'y aura pas de problèmes de dépôts. La zéolite n'étant pas un produit corrosif, son utilisation ne devrait pas poser de problème au niveau de la corrosion des équipements.

Tableau 5.9 : Coût en produits chimiques pour le système conventionnel DTPA/Na-silicate.

Produits chimiques	Coût (\$US/kg)	Conc. du produit (%)	Charge (%/t o.d.)	Coût (\$US/t o.d.)
DTPA	1.12	40	0.5	5.60
Silicate de sodium	0.22	41 °Be	3	6.60
MgSO₄	0.39	100	0.05	0.20
NaOH	0.35	50	2	14.00
H₂O₂	0.75	50	2.5	37.50
Coût total (\$US/t o.d.)	63.90			

Tableau 5.10 : Coût en produits chimiques pour le système Na-cit.Zéo./Phos.Zéolite

Produits chimiques	Coût (\$US/kg)	Conc. du produit (%)	Charge (%/t o.d.)	Coût (\$US/t o.d.)
Na-cit.Zéo (2% Na-cit- 1%Zéo)	1.19	100	3	35.70
Phos.Zéo (20%Phos-80%Zéo)	0.63	100	3	18.90
MgSO ₄	0.39	100	0.05	0.20
NaOH	0.35	50	1.5	10.50
H ₂ O ₂	0.75	50	2.5	37.50
Coût total (\$US/t o.d.)	102.80			

Tableau 5.11 : Coût en produits chimiques pour un scénario utilisant DTPA/Phos.Zéolite

Produits	Coût (\$US/kg)	Conc. du produit (%)	Charge (%/t.o.d.)	Coût (\$US/t o.d.)
DTPA	1.12	40	0.5	5.60
Phos.Zéo (20%Phos-80%Zéo)	0.63	100	1.5	9.45
MgSO ₄	0.39	100	0.05	0.20
NaOH	0.35	50	2	14.00
H ₂ O ₂	0.75	50	2.5	37.50
Coût total (\$US/t o.d.)	66.75			

Table 5.12: Coût des produits chimiques

Produits Chimiques	Coût, US \$/kg
DTPA	1.12
DTPMPA	1.56
Acide Citrique	1.60
Zéolite	0.40
Na-silicate	0.21
Na-Cit.Zéo	0.96
Phos.Zéo	0.63
NaOH (50%)	0.35
H ₂ O ₂ (50%)	0.76

Les coûts du Na-cit.Zéo et du Phos.Zéo ont été estimés à partir des données obtenues dans la revue Chemical Market Reporter de décembre 98.

Comme le peroxyde consommé lors de la réaction avec le système supporté par zéolite est plus faible, le résiduel de peroxyde pourrait être utilisé de façon efficace en recirculant une partie de la liqueur résiduelle de blanchiment. Cela permettrait de réduire la charge de peroxyde appliquée et ainsi diminuer le coût du blanchiment de ce système supporté par zéolite.

5.6.2 Coût du traitement des effluents

Un autre point avantageux pour le système supporté par zéolite est la diminution du coût de traitement des effluents. Comme il a été démontré à la figure 5.14, une diminution de 40% de la DCO dans l'effluent de blanchiment lors des expériences de laboratoire a été observé. En assumant que l'effluent traité devrait contenir moins de 8 kg/tonne et que le coût de traitement secondaire serait normalement de 8 à 12 \$/tonne, une amélioration de la qualité de l'effluent avant traitement représente un coût substantiel.

5.6.3 Coûts reliés aux systèmes de rétention des fines

Une diminution indirecte des coûts de production pourrait aussi être envisagée en utilisant le système supporté par zéolite. Elle serait occasionnée par la diminution de la quantité d'agent de rétention requise ou par l'augmentation de la quantité de fibres retenues.

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS

Les agents de prétraitement et stabilisants supportés par zéolite sont des produits chimiques efficaces montrant même une plus grande efficacité comparativement au système conventionnel DTPA/Na-silicate utilisé avec une charge optimale. Le prétraitement avec 2% p/p de Na-cit./Zéolite d'une PTM commerciale a permis de séquestrer en milieu acide, le manganèse de façon équivalente au DTPA. La concentration du Na-cit./Zéolite est influencée par la quantité d'acide citrique adsorbée sur le support de zéolite. Le temps de prétraitement peut être réduit à 10 minutes ou moins en augmentant la température de prétraitement à 70°C. Un prétraitement de 30 minutes à 60°C est recommandé.

Le Phos./Zéolite est un stabilisant pour le peroxyde d'hydrogène plus efficace que le système Na-silicate ou DTPMPA. L'efficacité de stabilisation dépend de la quantité d'acide pentaméthylènediéthylènetriaminephosphonique adsorbée, du ratio NaOH/H₂O₂ et du pourcentage du Phos./Zéolite ajouté. Le meilleur effet de stabilisation a été obtenu avec 3% de Phos./Zéolite contenant 20% d'acide pentaméthylènediéthylènetriaminephosphonique adsorbé sur zéolite, à un ratio NaOH/H₂O₂ de 0.6. Le Phos./Zéolite peut remplacer totalement le Na-silicate dans la stabilisation de la liqueur de blanchiment avec un gain en blancheur et en peroxyde résiduel comparativement à ce dernier.

L'effet de la chélation et de la stabilisation supportées par zéolite sur le blanchiment, la rétention de fines, la qualité de l'effluent et les propriétés papetières a été évalué. Les résultats ont été comparés à un système standard DTPA/Na-silicate. Il a été démontré qu'une efficacité de blanchiment équivalente au système standard DTPA/Na-silicate peut être obtenue en prétraitant la pâte avec du Na-citrate supporté par zéolite et en utilisant une liqueur de blanchiment stabilisé avec du phosphonate supporté par zéolite. L'utilisation de zéolite n'a pas influencé de façon importante les propriétés mécaniques et la qualité de l'effluent après blanchiment a été améliorée. Une bonne résistance à

l'irradiation UV de la pâte blanchie avec des stabilisants supportés par zéolite a été observée. Une augmentation de la rétention des fines après blanchiment a aussi été obtenue.

Globalement, il est possible de conclure qu'un système de blanchiment supporté par zéolite tel le Phos./Zéolite peut apporter des bénéfices techniques ainsi qu'économiques dans le procédé de fabrication du papier. Un essai à l'échelle industrielle est requis afin d'évaluer les bénéfices réels de l'application de ces produits.

CHAPITRE 7

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- Lefebvre, G., Moran, J.R., «Silicate Chemistry Key to Solving Mill Scale Problems», Tappi J., 79 (11); 77-81 (1996).
- 2- Colodette, J. L., Rothenberg, S., Dence, C. W., «Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in The Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps. Part I: Hydrogen Peroxide Stability in the Absence of Stabilizing Systems», J. Pulp Paper Sci. 14 (6); J126-132 (1988).
- 3- Ali, T., McArthur, D., Stott, D., Fairbank, M., Whiting, P., «The Role of Silicate in Peroxide Brightening of Mechanical Pulp. 1. The Effects of Alkalinity, pH, Pre-Treatment With Chelating Agent and Consistency», J. Pulp Paper Sci. 12 (6); J166-J172 (1986).
- 4- Raven, A. von, Koch H. G., Mayer, H., «Peroxid-Beiche von Holzstoffen im Neutrallen bis Schwach Alkalischen pH-Bereich Mit Neuartigem Aktivator/Stabilisator-System», Wochenblatt für Papierfabrikation, 119 (20); 824-829 (1991).
- 5- Leonhardt, W., Schimdt, K., Suss, H. U.; Glaum, H., «Use of Zeolites in Peroxide Bleaching of Pulp», German Patent, DE 41 18 899, October (1992).
- 6- Gähr, F., Oppermann, W., Desselaers, A., «Zeolite as Potential Peroxide Stabilizers», Text. Prac. Int. 49 (6); 418-421 (1994).
- 7- Garceau, J. J., «Pâtes Mécaniques et Chimico-Mécaniques», ed. ACPPP, Chapitre 7 : Blanchiment des pâtes à haut rendement, p. 200-235 (1989).
- 8- Cotton, E. A., Wilkinson, G., «Advanced Inorganic Chemistry», 4th ed., Wiley-Interscience, New York, p. 535 (1980).
- 9- Dence, C. W., Reeve, D., «Pulp Bleaching. Principles and Practices», ed. Tappi, Chapter V-1 : Peroxide Bleaching of Chemimechanical Pulps, p. 468 (1996).
- 10- Moldenius, S., «Some Aspects of Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps », Ph.D. diss, Royal Institute of Technology, Department of cellulose technology, Stockholm, Sweden, p. 3 (1983).

- 11- Burton J. T., Campbell L. L., Donnini, G. P. «Improving Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp: The Effect of Silicate Dose and Other Additives», *Pulp Paper Can.*, 88 (6); 144-147 (1987).
- 12- Fairbank, M. G., Colodette, J. L., «The Role of Silicate in Peroxide Brightening of Mechanical Pulp: Part. 4. The Role of Silicate as a Buffer During Peroxide Brightening», *J. Pulp and Paper Science*, 15 (4) : J133-J138 (1989).
- 13- Hart, J. R., « Chelating Agents in the Pulp and Paper Industry », *Tappi J.*, 64 (3), 43-44 (1981).
- 14- Bambrick, D. R., «Effect of DTPA on Reducing Peroxide Decomposition», *Tappi J.*, 68 (6); 96-100 (1985).
- 15- Basciano, C. R., «Importance of Chemical Pretreatment on the Hydrogen Peroxide Brightening of Mechanical Pulps», *CPPA 76th Annual Meeting*, Montréal, p. A7-A18 (1990).
- 16- Ni, Y., Li, Z., Van Heiningen, A. R. P., «Minimization of the Brightness Loss Due to Metal Ions Process Water for Bleached Mechanical Pulps», *CPPA 83th Annual Meeting*, Montréal, p. B45-B49 (1997).
- 17- Smart, L., Moore, E., «Solid State Chemistry- An introduction», Chapter 7, second edition, ed. Chapman & Hall, p. 238-270 (1995).
- 18- Robinson, S. M., Arnold, W. D., Byers, C. H., «Multicomponent Ion-Exchange Equilibria in Chabazite Zeolite», *ACS Symposium Ser. P*, p. 468-472 (1991).
- 19- Breck, D. w., «Zeolite Molecular Sieves», ed. John Wiley, p. 29 (1984).
- 20- Dyhr, K., Sterte, J., «Effects of Zeolite Addition on the Manganese Catalysed Decomposition of Hydrogen Peroxide», Submitted to *Journal of Porous Materials* (1999).
- 21- Smart, L., Moore, E., «Solid State Chemistry- An introduction», Chapter 7, second edition, ed. Chapman & Hall, p. 245-246 (1995).
- 22- Manuel, J. T., Lester, J. N., Perry, R., «Type A Zeolite in the Activated Sludge Process-II: Heavy Metal Removal», *J. Water Pollution Control Federation*, 53 (3); 344-351 (1981).

- 23- Von Raven, A., Koch, H. G., Mayer, H., «Peroxid-Bleiche von Holzstoffen im Neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich mit Neuartigem Aktivator/Stabilisator-System», Wochenblatt für Papierfabrikation 20: 824-829 (1991).
- 24- Sain, M., Daneault, C., «A Comparison Between Peroxide Prebleaching and Postbleaching Sequence of ONP with Alternative Chemicals: Chances and Limitations», Preprints of the 82nd Annual Meeting of CPPA, Montreal, Book B, p. B91-B95 (1996).
- 25- Rivard, J., Sain, M., Leduc, C., Daneault, C., «Role of Zeolite in Bleaching and its Influence on Fine Retention, Waste Water Quality and Paper Properties», 9th Intern. Symp. Wood and Pulping Chemistry, Montreal, June 9-12, p. 4.1–4.4 (1997).
- 26- Dyhr, K., «Zeolites in Pulp Bleaching», Licentiate Thesis, Lulea University of Technology (1998).
- 27- Andrews; D. H., «The Brightening of Mechanical Pulps – A Survey of Existing Technology», Pulp Paper Mag. Can. 69 (11); T274- T281 (1968).
- 28- Kutney; G. W., «Hydrogen Peroxide Stabilization of Bleaching Liquor», Pulp Paper Can. 86 (12): 182-189 (1985).
- 29- Bogdanov, G. A., Kanter, M., Raskina, I., Sadov; F., «Mechanism of Hydrogen Peroxide Stabilization With Sodium Silicate During The Bleaching Process. IV» Zh. Prikl. Khim. 43 (7):1449-1153 (1970).
- 30- Colodette, J. L., Rothenberg, S., Dence; C. W., «Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps. Part II : Hydrogen Peroxide Stability in The Presence of Sodium Silicate», J. Pulp Paper Sci., 15 (1); J3-J10 (1989).
- 31- Ali, T., Fairbank, M. G., McArthur, D., Evans, T., Whiting; P., «The Role of Silicate in Peroxide Brightening of Mechanical Pulp», Preprints of the 73nd Annual Meeting of CPPA, Montreal, Book B, p. B127-B133 (1987).
- 32- R. Kajavirta, R., «Advanced Topics of Wet End Chemistry», Tappi Short Course, Tappi Press, Atlanta, p. 35 (1992).

- 33- Huybrechts, D. R. C., Parton R. F., Jacobs, P. A., «Zeolites as Partial Oxygenation Catalysts»; Proc. Int. Conf. Chemistry of Microporous Crystals ; Elsevier, NY, p. 225-254 (1991).
- 34- Notari, B., «Synthesis and Catalytic Properties of Titanium Containing Zeolites», Stud. Surf. Sci. Catal., 37, 413-425 (1988).
- 35- Unbehend, J. E., «The Dynamic Retention/Drainage Jar», Tappi J., 60 (7); 110-112 (1977).
- 36- Prasakis, J., Sain, M., Daneault, C.; «Metal Management Improves Peroxide Bleaching of TMP»; Tappi J., 79 (10) ; 48-53 (1996).
- 37- Arbil, P. A., Suarez, R., Rodriguez, M.; «Use of Synthetic Zeolite as Charge in High Grammage Paper»; Inv. Tec. Papel; no. 115; 9-16 (1993).
- 38- Kuczynski, K., Niji, H., May, B. H.; «DTPMPA: Polyamino Polyphosphonic Acid and its Use in Paper Processes»; Tappi J., 70 (6); 171-174 (1988).
- 39- Axegard, P., Moldenius, S., Leelo, O., «Basic Kinetic Equations Are Useful For An Understanding Pulpig Processes», Svensk Papperstidning No 5; 131-136 (1979).
- 40- Kidd, K. G., Mantish, H. M., «Formate Anion: The Physical Force Field», J. Molec. Spectrosc., 85, 375-389 (1981).